

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 2 月 20 日 (20.02.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/014224 A1

(51) 国際特許分類: C08L 67/04, C08J 5/00, C08L 59/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/07838

(22) 国際出願日: 2002 年 8 月 1 日 (01.08.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-236082 2001 年 8 月 3 日 (03.08.2001) JP
特願2001-340948 2001 年 11 月 6 日 (06.11.2001) JP
特願2002-14948 2002 年 1 月 24 日 (24.01.2002) JP
特願2002-14949 2002 年 1 月 24 日 (24.01.2002) JP
特願2002-30474 2002 年 2 月 7 日 (07.02.2002) JP

(OHME, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒458-0044 愛知県名古屋市緑区池上台 1 丁目 8 番地 東レ社宅 G-4-4 Aichi (JP). 熊澤 貞紀 (KUMAZAWA, Sadanori) [JP/JP]; 〒455-0021 愛知県名古屋市港区木場町 9-3 木場南住宅 3-4 06 Aichi (JP). 熊木 治郎 (KUMAKI, Jiro) [JP/JP]; 〒458-0031 愛知県名古屋市緑区旭出 2 丁目 15 01-2 Aichi (JP).

(74) 代理人: 佐藤 謙二 (SATO, Kenji); 〒520-8558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 株式会社東レアイ・ピー・イー滋賀支所内 Shiga (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, ID, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

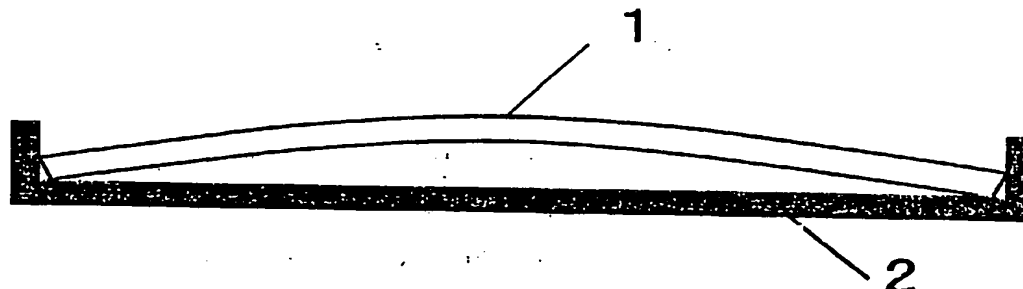
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大目 裕千

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE, FILM, AND FIBER EACH COMPRISING THE SAME

(54) 発明の名称: 樹脂組成物ならびにそれからなる成形品、フィルムおよび繊維



(57) Abstract: A resin composition which comprises a polylactic acid resin and compounded therewith a polyacetal resin. In the composition, the polylactic acid resin has been compatibilized with the polyacetal resin. This resin composition is excellent in moldability, processability, mechanical properties, heat resistance, transparency, etc. and is hence utilizable as a molded article, film, and fiber.

[続表有]

WO 03/014224 A1

BEST AVAILABLE COPY

(57) 要約:

ポリ乳酸樹脂及びポリアセタール樹脂を配合してなる樹脂組成物、さらには、ポリ乳酸樹脂及びポリアセタール樹脂が相溶化している樹脂組成物であり、この樹脂組成物は成形性、加工性、機械特性、耐熱性、透明性等に優れるので成形品、フィルム及び繊維に加工して利用することができる。

明 細 書

樹脂組成物ならびにそれからなる成形品、フィルムおよび繊維

技術分野

本発明は、ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂とを配合してなり、成形性、加工性、機械特性、耐熱性、透明性等に優れた樹脂組成物に関するものである。

技術背景

ポリ乳酸は、高い融点を持ち、また溶融成形可能で実用上優れた生分解性ポリマーと期待されている。しかしながら、ポリ乳酸は結晶化速度が遅く、結晶化させて成形品として用いるには限界があった。例えば射出成形する場合、長い成形サイクル時間や成形後の熱処理を必要とするだけでなく、成形時や熱処理時の変形が大きいなど、実用的には大きな問題があった。

ポリアセタール樹脂は、機械特性や成形性などバランスに優れた樹脂であり、射出成形品として、広く用いられているが、結晶化速度が速いために、フィルムや繊維に加工するのは難しく、利用は限定されたものであった。

2種もしくはそれ以上のポリマーを混合することは、ポリマーブレンドまたはポリマーアロイとして広く知られており、個々のポリマーの欠点を改良する目的で広く利用されている。しかしながら、2種のポリマーを混合した場合、多くは個々の相に分離しており、そのために劣った特性を示す傾向にある。

一方、まれに2種のポリマーが均一な非晶相を形成する場合がある。この種のものは、一般に相溶性または混和性として記載されており、優れた特性を示すことが期待されているが、その例は少ない。

ポリ乳酸と相溶性のある（相溶化する）ポリマーとしては、ポリエチレングリコール（例えば、Polymer 37（26）、5849-5857（1996））やポリメチルメタクリレート（例えば、Polymer 39（26）、6891-6897（1998））など数例が知られているのみである。また、ポリアセタールと相溶化するポリマーとしては、ポリビニルフェノール（例えば、

Polymer 33 (4), 760-766 (1992)) など数例が知られているのみである。

特開平5-43772号公報には、ポリアセタールに生分解性を付与する目的で、脂肪族ポリエステルと微量のホルムアルデヒドを含有させた樹脂組成物が開示され、その中で脂肪族ポリエステルの1例として、ポリ乳酸の使用例が開示されているが、ポリ乳酸とポリアセタールの相溶化に関しては開示はない。また、同公報記載の発明は、特にポリアセタール樹脂を比較的多く含む組成物におけるポリアセタール樹脂の生分解性の付与を主目的としているため、通常の用途でポリアセタール樹脂の特性を生かした組成物を得ようとする場合、耐久性が乏しく、実用上好ましくない。

本発明の目的は、成形性、加工性、機械特性、耐熱性、透明性に優れた樹脂組成物を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂が相溶化し、両者を混合した樹脂組成物が優れた特性を有することを見い出した。

すなわち、本発明は、

ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂の合計を100重量部としたときに、ポリ乳酸樹脂99重量部以下60重量部超及びポリアセタール樹脂1重量部以上40重量部未満を配合してなる樹脂組成物、

ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂の合計を100重量部としたときに、ポリ乳酸樹脂60～40重量部及びポリアセタール樹脂40～60重量部を配合してなり、樹脂組成物中のホルムアルデヒド含有量がポリアセタール樹脂に対して500ppm未満である樹脂組成物、

ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂の合計を100重量部としたときに、ポリ乳酸樹脂40重量部未満1重量部以上及びポリアセタール樹脂60超99重量部以下を配合してなる樹脂組成物、

ポリ乳酸樹脂、ポリアセタール樹脂および結晶化促進剤を配合してなる樹脂組成物、

ポリ乳酸樹脂、ポリアセタール樹脂およびその他の熱可塑性樹脂を配合してなる樹脂組成物、

ポリ乳酸、ポリアセタール樹脂および強化材を配合してなる樹脂組成物、

ポリ乳酸樹脂、ポリアセタール樹脂に対し、さらに、安定剤、離型剤から選ばれた少なくとも１種を配合してなる樹脂組成物、

ポリ乳酸樹脂、ポリアセタール樹脂およびカルボキシ基反応性末端封鎖剤を溶融混練してなる樹脂組成物、であり、

さらに、上記いずれかに記載の樹脂組成物からなる成形品、フィルム、繊維である。

図面の簡単な説明

第１図は実施例１で作成した各種フィルムの写真の複写である。

第２図はは例１２でクラック発生時間の評価用試験片を治具に装着した概念図である。

図面中の符号は次のとおりである。

１：試験片、２：治具

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いられるポリ乳酸樹脂とは、Ｌ－乳酸及び／またはＤ－乳酸を主たる構成成分とするポリマーであるが、乳酸以外の他の共重合成分を含んでいてもよい。他のモノマー単位としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘプタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、１，４－シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ビスフェノールＡ、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびポリテトラメチレングリコールなどのグリコール化合物、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マロン酸、グルタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス

(*p*-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-テトラブチルホスホニウムイソフタル酸などのジカルボン酸、グリコール酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸、カプロラクトン、バレロラクトン、プロピオラクトン、ウンデカラクトン、1,5-オキセパン-2-オンなどのラクトン類を挙げることができる。

本発明において、特に耐熱性や相溶性に優れる樹脂組成物を得るためには、ポリ乳酸樹脂として乳酸成分の光学純度が高いものを用いることが好ましい。ポリ乳酸樹脂の総乳酸成分の内、L体が80%以上含まれるかあるいはD体が80%以上含まれることが好ましく、L体が90%以上含まれるかあるいはD体が90%以上含まれることが特に好ましく、L体が95%以上含まれるかあるいはD体が95%以上含まれることが更に好ましく、L体が98%以上含まれるかあるいはD体が98%以上含まれることが更に好ましい。また、L体またはD体の含有量の上限は通常100%以下である。

また、L-乳酸単位を主成分とするポリL乳酸樹脂及びD-乳酸単位を主成分とするポリD乳酸樹脂の両方を含有するポリ乳酸樹脂を用いた場合には、特に耐熱性、成形性に優れた組成物を得ることができる。この場合、L-乳酸単位を主成分とするポリL乳酸樹脂あるいは、D-乳酸単位を主成分とするポリD乳酸樹脂の光学純度は、前記した範囲のものが好ましい。

ポリ乳酸樹脂の製造方法としては、既知の重合方法を用いることができ、乳酸からの直接重合法、ラクチドを介する開環重合法などを挙げることができる。

ポリ乳酸樹脂の分子量や分子量分布は、実質的に成形加工が可能であれば、特に制限されるものではないが、重量平均分子量としては、通常1万以上、好ましくは4万以上、さらに8万以上であることが好ましい。ここでいう重量平均分子量とは、ゲルパーミテーションクロマトグラフィーで測定したポリメチルメタクリレート(PMMA)換算の分子量をいう。

ポリ乳酸樹脂の融点は、特に制限されるものではないが、120℃以上であることが好ましく、さらに150℃以上であることが好ましい。

本発明に用いられるポリアセタール樹脂は、オキシメチレン単位を主たる繰返し単位とするポリマーであり、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを主原料として、重合反応によって得られる、いわゆるポリアセタールホモポリマーであっても、主としてオキシメチレン単位からなり、主鎖中に2～8個の隣接する炭素原子を有するオキシアルキレン単位を15重量%以下含有するいわゆるポリアセタールコポリマーのいずれであってもよく、また他の構成単位を含有するコポリマー、即ち、ブロックコポリマー、ターポリマー、架橋ポリマーの何れであっても良く、これらは1種または2種以上で用いることができる。

なかでも、ポリアセタールコポリマーが好ましく、主鎖中に2個の隣接する炭素原子を有するオキシアルキレン単位を2重量%以下含有するポリアセタールコポリマーまたは主鎖中に4個の隣接する炭素原子を有するオキシアルキレン単位を5重量%以下含有するポリアセタールコポリマーがさらに好ましく、主鎖中に2個の隣接する炭素原子を有するオキシアルキレン単位を1.4重量%以下0.2%以上含有するポリアセタールコポリマーまたは主鎖中に4個の隣接する炭素原子を有するオキシアルキレン単位を3重量%以下0.5%以上含有するポリアセタールコポリマーが特に好ましい。

本発明におけるポリアセタール樹脂の製造方法は特に制限はなく、公知の方法により製造できる。ポリアセタールホモポリマーの代表的な製造方法の例としては、高純度のホルムアルデヒドを有機アミン、有機あるいは無機の錫化合物、金属水酸化物のような塩基性重合触媒を含有する有機溶媒中に導入して重合し、重合体を濾別した後、無水酢酸中、酢酸ナトリウムの存在下で加熱してポリマー末端をアセチル化して製造する方法などが挙げられる。

また、代表的なポリアセタールコポリマーの製造方法としては高純度のトリオキサンおよび、エチレンオキシドや1,3-ジオキソランなどの共重合成分をシクロヘキサンのような有機溶媒中に導入し、三弗化ホウ素ジエチルエーテル錯体のようなルイス酸触媒を用いてカチオン重合した後、触媒の失活と末端基の安定化を行うことによる製造法、あるいは溶媒を全く使用せずに、セルフクリーニング型攪拌機の中へトリオキサン、共重合成分、および触媒を導入して塊状重合した後、さらに不安定末端を分解除去して製造する方法などが挙げられる。

これらポリマーの粘度は、成形材料として使用できる程度のものであれば特に制限はないが、ASTMD 1238法によるメルトフローレート（MFR）が測定可能であり、MFRが1.0～50g/10分の範囲のものが好ましく、1.5～35g/10分のものが特に好ましい。

本発明におけるポリアセタール樹脂には、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、カルシウムリシノレート、シアノグアナジン、ヘキサメチレンビス（3, 5-tert-ブチル-4-ヒドロキシハイドロシアナメート）、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ナイロン6/66、ナイロン66/610/6、ナイロン612/6、テトラキス[メチレン（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシアナメート）]メタン、1, 6-ヘキサンジオールビス[3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート]、トリエチレングリコール[3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート]の少なくとも1種が含有されていることが好ましい。

本発明の樹脂組成物は、後述するようにポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂が相溶化し、それにより、通常の相溶性ではない組成物の場合にはみられない独特の特性が得られ、成形性、加工性、機械特性、耐熱性、透明性等に優れた組成物が得られることを特徴とするが、ポリ乳酸とポリアセタール樹脂の配合組成によって特に効果を奏する特性が異なる。ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂の合計を100重量部としたときに、ポリ乳酸樹脂99重量部以下60重量部超及びポリアセタール樹脂1重量部以上40重量部未満を配合してなる樹脂組成物、特に、ポリ乳酸樹脂99重量部以下65重量部以上及びポリアセタール樹脂1重量部以上35重量部以下を配合してなる樹脂組成物においては、ポリ乳酸樹脂の特性を改良する点で有用であり、本発明の組成物は特に成形性や耐熱性の改良に特に効果がある。また、この組成においては、ポリ乳酸が有する特性を活かし、生分解性を伴ってもかまわない。

ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂の合計を100重量部としたときに、ポリ乳酸樹脂60～40重量部及びポリアセタール樹脂40～60重量部を配合してなる樹脂組成物においては、ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂の特性を balan

スよく併せ持った樹脂組成物が得られる。

ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂の合計を100重量部としたときに、ポリ乳酸樹脂40重量部未満1重量部以上及びポリアセタール樹脂60重量部超99重量部以下を配合してなる樹脂組成物においては、ポリアセタール樹脂の特性を改良することが可能であり、特に加工性や機械特性の改良に効果がある。

なお、ポリアセタール樹脂を用いる場合、特に40重量部以上用いる場合には、ポリアセタールの分解が促進されることにより組成物の耐久性を損なうなど、組成物自体の特性に強い影響を与える可能性の高いホルムアルデヒドは、配合しないことが好ましい。ポリアセタール樹脂自体に含まれるホルムアルデヒドを考慮しても、樹脂組成物中のホルムアルデヒドはポリアセタール樹脂に対して、多くとも500ppm未満にとどめておくのが好ましく、250ppm未満とすることがさらに好ましく、100ppm未満とするのが特に好ましい。このようなホルムアルデヒド含有量を達成するには、前述したようにポリアセタールホモポリマーの重合後、ポリマー末端をアセチル化したり、ポリアセタールコポリマーの重合後、不安定末端を分解除去するなどの方法により安定化処理を行なったポリアセタール樹脂を用いればよい。上記樹脂組成物中のホルムアルデヒド含有量は、樹脂組成物を粉碎して得られる粉体を、水中、50℃で6時間攪拌して、ホルムアルデヒドを抽出し、アセチルアセトン法で定量し測定することができる。また、MBTH（3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾン）法で定量することにより測定することもできる。

本発明の樹脂組成物においては、ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂が相溶化していることを特徴とする。ここでいう「相溶化」とは、分子レベルで非晶相内に均一相を形成する重合体の混合物を説明するために用いられる。配合物の一方または両方が結晶相及び非晶相の両方を形成する場合には、相溶化とは、非晶相が分子レベル混合していることを意味する。

組成物中の相溶化の判断は、いくつかの方法で行うことができる。

相溶化について判断する最も一般的な方法は、ガラス転移温度で判断する方法である。相溶化した組成物中では、ガラス転移温度が各々単独のものより変化し、多くの場合、単一のガラス転移温度を示す。ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂

の配合物でも、この方法を用いることができ、本発明の樹脂組成物では、樹脂組成物はポリ乳酸樹脂単独のガラス転移温度よりも低い温度を示す。ガラス転移温度の測定方法としては、差動走査熱量計（DSC）で測定する方法、動的粘弾性試験により測定する方法のいずれも用いることができる。

しかしながら、ポリアセタール樹脂は高結晶性であるために、ポリアセタール樹脂の含有量が多い場合には、ガラス転移温度が不明確になるという問題がある。この場合、相溶化の判断としては、ポリアセタール樹脂の結晶化温度を用いることができる。ポリアセタール樹脂がそれ自体よりも結晶化速度の遅い樹脂と相溶性配合物を形成した場合、ポリアセタール樹脂の結晶化速度が単体の場合よりも低下する。この結晶化速度の低下を、DSCで測定した降温時の結晶化温度で判断することができる。

例えば、Polymer 38 (25), 6135-6143 (1997) には、脂肪族ポリエステルであるポリ(3-ヒドロキシブチレート)とポリメチレンオキサイド(ポリアセタール)のブレンドが非相溶性であることが報告されているが、この場合、DSCで測定した組成物中のポリアセタールの降温時の結晶化温度は、ポリアセタール単体の結晶化温度とほとんど変わらないことが示されている。一方、Polymer 33 (4), 760-766 (1992) には、ポリアセタールとポリビニルフェノールが相溶化することが報告されているが、この場合、組成物中のポリアセタールの降温時の結晶化温度が、ポリアセタール単体の結晶化温度に比べて、低下することが示されている。

本発明の樹脂組成物では、樹脂組成物中のポリアセタール樹脂の降温時の結晶化温度が、ポリアセタール樹脂単独の結晶化温度よりも低い温度を示す。好ましい結晶化温度の低下は組成によって異なる。そして、この結晶化温度は、用いるポリ乳酸樹脂の光学純度が高くなると、低下の程度が大きくなる。

ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂の合計を100重量部としたときに、ポリ乳酸樹脂99重量部以下60重量部超及びポリアセタール樹脂1重量部以上40重量部未満を配合する場合には、DSCにより降温速度20℃/分で測定した結晶化温度の低下が5℃以上であることが好ましく、7℃以上であることがさらに好ましい。ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂の合計を100重量部としたとき

に、ポリ乳酸樹脂 60～40 重量部及びポリアセタール樹脂 40～60 重量部を配合する場合には、結晶化温度の低下は 2℃以上であることが好ましく、4℃以上であることがさらに好ましい。ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂の合計を 100 重量部としたときに、ポリ乳酸樹脂 40 重量部未満 1 重量部以上及びポリアセタール樹脂 60 重量部超 99 重量部以下を配合した場合には、結晶化温度の低下は 0.2℃以上であることが好ましく、0.5℃以上であることがさらに好ましい。

また、相溶化した組成物からフィルムを作成する場合、光学的に透明なものであるのに対して、非相溶の組成物から作成したフィルムは一般的に不透明である。この方法も、相溶化の判断として用いることができる。しかしながら、ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂の配合物のように、両者が結晶性樹脂である場合には、どちらか一方の結晶化により不透明になる場合があるため、フィルムが不透明であるからといって、非相溶であることを示しているわけではないが、本発明において、ポリ乳酸の含有量が比較的多い場合には、相溶化の判断として有効である。

例えば、本発明の樹脂組成物において、ポリ乳酸の含有量が多い領域特に 60 重量部超の場合では、熔融状態から 0℃に急冷することにより、膜厚 100 μm でフィルムの反対側がはっきりと見える実質的に透明のフィルムを形成することができ、さらには、膜厚 100 μm で 95%以上 100%以下の光線透過率、10%以下 0%以上のヘイズ値を有するフィルムを形成することができる。また、ポリ乳酸の含有量が少ない領域、特に 60%重量部以下の場合でも、膜厚 100 μm で 90%以上 100%以下の光線透過率、50%以下 0%以上のヘイズ値を有するフィルムを形成することができ、さらに低い温度に急冷することによって、ポリ乳酸の含有量が少ない領域でも、実質的に透明のフィルムを得ることができる。

また、このようにして得られた実質的に透明なフィルムは、相溶化しているポリマー量が多いため、靱性に優れ、延伸などの後加工性に優れる特徴がある。また、同様のことは、繊維などの他の成形品にも当てはまる。

本発明においては、さらに結晶化促進剤を配合することが好ましい。ポリ乳酸樹脂、ポリアセタール樹脂、結晶化促進剤を配合することで、成形性および耐熱

性に優れた樹脂組成物及び成形品が得られ、特に、通常の射出成形においてもポリ乳酸樹脂が十分に結晶化し、耐熱性に優れた成形品を得ることができる。また、結晶化促進剤として可塑剤を用いた場合に問題になるブリードアウトに対しても、優れた耐ブリードアウト性を有する樹脂組成物及び成形品が得られる。

本発明で使用する結晶化促進剤は、多種類の化合物から選択することができるが、ポリマーの結晶核の形成を促進する結晶核剤や、ポリマーを柔軟化して動きやすく結晶の成長を促進する可塑剤が好ましく使用することができる。

本発明で使用する結晶化促進剤の配合量は、ポリ乳酸樹脂およびポリアセタール樹脂の合計を100重量部としたときに、30重量部以下0.01重量部以上であることが好ましく、20重量部以下0.05重量部以上であることがさらに好ましい。

本発明で結晶化促進剤として使用する結晶核剤としては、一般にポリマーの結晶核剤として用いられるものを特に制限なく用いることができ、無機系結晶核剤および有機系結晶核剤のいずれをも使用することができる。無機系結晶核剤の具体例としては、タルク、カオリナイト、モンモリロナイト、合成マイカ、クレー、ゼオライト、シリカ、グラファイト、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化チタン、硫化カルシウム、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アルミニウム、酸化ネオジウムおよびフェニルホスホネートの金属塩などを挙げることができる。これらの無機系結晶核剤は、組成物中での分散性を高めるために、有機物で修飾されていることが好ましい。

また、有機系結晶核剤の具体例としては、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、安息香酸カルシウム、安息香酸マグネシウム、安息香酸バリウム、テレフタル酸リチウム、テレフタル酸ナトリウム、テレフタル酸カリウム、シュウ酸カルシウム、ラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、ミリスチン酸ナトリウム、ミリスチン酸カリウム、ミリスチン酸カルシウム、オクタコサン酸ナトリウム、オクタコサン酸カルシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸バリウム、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カルシウム、トルイル酸ナトリウム、サリチル酸ナトリウム、サリチル酸カ

リウム、サリチル酸亜鉛、アルミニウムジベンゾエート、カリウムジベンゾエート、リチウムジベンゾエート、ナトリウム β -ナフタレート、ナトリウムシクロヘキサンカルボキシレートなどの有機カルボン酸金属塩、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、スルホイソフタル酸ナトリウムなどの有機スルホン酸塩、ステアリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、バルチミン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、トリメシン酸トリス(t-ブチルアミド)などのカルボン酸アミド、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソプロピレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン、ポリ-3-メチルブテン-1、ポリビニルシクロアルカン、ポリビニルトリアルキルシラン、高融点ポリ乳酸などのポリマー、エチレン-アクリル酸またはメタクリル酸コポリマーのナトリウム塩、スチレン-無水マレイン酸コポリマーのナトリウム塩などのカルボキシル基を有する重合体のナトリウム塩またはカリウム塩(いわゆるアイオノマー)、ベンジリデンソルビトールおよびその誘導体、ナトリウム-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェートなどのリン化合物金属塩、および2,2-メチルビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)ナトリウムなどを挙げることができる。

本発明で使用する結晶核剤としては、上記に例示したもののなかでも、特にタルクおよび有機カルボン酸金属塩から選択された少なくとも1種が好ましい。本発明で使用する結晶核剤は、1種のみでもよくまた2種以上の併用を行ってもよい。

また、結晶核剤の配合量は、ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂の合計100重量部に対して、0.01~30重量部の範囲が好ましく、0.05~10重量部の範囲がより好ましく、0.1~5重量部の範囲がさらに好ましい。

本発明で使用する可塑剤としては、一般によく知られているものを使用することができ、例えばポリエステル系可塑剤、グリセリン系可塑剤、多価カルボン酸エステル系可塑剤、リン酸エステル系可塑剤、ポリアルキレングリコール系可塑剤およびエポキシ系可塑剤などをあげることができる。

ポリエステル系可塑剤の具体例としては、アジピン酸、セバチン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸などの

酸成分と、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどのジオール成分からなるポリエステルや、ポリカプロラクトンなどのヒドロキシカルボン酸からなるポリエステルなどを挙げることができる。これらのポリエステルは単官能カルボン酸もしくは単官能アルコールで末端封鎖されていてもよく、またエポキシ化合物などで末端封鎖されていてもよい。

グリセリン系可塑剤の具体例としては、グリセリンモノアセトモノラウレート、グリセリンジアセトモノラウレート、グリセリンモノアセトモノステアレート、グリセリンジアセトモノオレートおよびグリセリンモノアセトモノモンタネートなどを挙げることができる。

多価カルボン酸系可塑剤の具体例としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジベンジル、フタル酸ブチルベンジルなどのフタル酸エステル、トリメリット酸トリブチル、トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリヘキシルなどのトリメリット酸エステル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸n-オクチル-n-デシルアジピン酸エステルなどのアジピン酸エステル、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリブチルなどのクエン酸エステル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシルなどのアゼライン酸エステル、セバシン酸ジブチル、およびセバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどのセバシン酸エステルなどを挙げることができる。

リン酸エステル系可塑剤の具体例としては、リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリオクチル、リン酸トリフェニル、リン酸ジフェニル-2-エチルヘキシルおよびリン酸トリクレシルなどを挙げることができる。

ポリアルキレングリコール系可塑剤の具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド)ブロックおよび/又はランダム共重合体、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノール類のエチレンオキシド付加重合体、ビスフェノール類のプロピレンオキシド付加重合体、ビスフェノール類のテトラヒドロフラン付加重合体などのポリアルキレングリコールあるいはその末端エポキシ変性化合物、末端エステ

ル変性化合物、および末端エーテル変性化合物などの末端封鎖化合物などを挙げることができる。

エポキシ系可塑剤とは、一般にはエポキシステアリン酸アルキルと大豆油とからなるエポキシトリグリセリドなどを指すが、その他にも、主にビスフェノール A とエピクロロヒドリンを原料とするような、いわゆるエポキシ樹脂も使用することができる。

その他の可塑剤の具体例としては、ネオペンチルグリコールジベンゾエート、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレートなどの脂肪族ポリオール安息香酸エステル、ステアリン酸アミドなどの脂肪酸アミド、オレイン酸ブチルなどの脂肪族カルボン酸エステル、アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチルなどのオキシ酸エステル、ペンタエリスリトール、各種ソルビトール、ポリアクリル酸エステル、シリコーンオイル、およびパラフィン類などを挙げることができる。

本発明で使用する可塑剤としては、上記に例示したもののなかでも、特にポリエステル系可塑剤およびポリアルキレングリコール系可塑剤から選択した少なくとも1種が好ましい。本発明に使用する可塑剤は、1種のみでもよくまた2種以上の併用を行ってもよい。

また、可塑剤の配合量は、ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂の合計100重量部に対して、0.01～30重量部の範囲が好ましく、0.1～20重量部の範囲がより好ましく、0.5～10重量部の範囲がさらに好ましい。

本発明においては、結晶核剤と可塑剤を各々単独で用いてもよいが、両者を併用して用いることが好ましい。

本発明においては、さらに耐衝撃改良剤を配合することが好ましい。ポリ乳酸樹脂、ポリアセタール樹脂、耐衝撃改良剤を配合することで、衝撃強度、成形性、機械特性および耐熱性に優れた樹脂組成物ならびに成形品を得ることができる。

本発明で使用する耐衝撃改良剤とは、熱可塑性樹脂の耐衝撃性改良に用いることのできるものであれば特に制限されない。例えば下記の各種耐衝撃改良剤などから選ばれる少なくとも1種のものをを用いることができる。

すなわち、耐衝撃改良剤の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、

エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、各種アクリルゴム、エチレン-アクリル酸共重合体およびそのアルカリ金属塩（いわゆるアイオノマー）、エチレン-グリシジル（メタ）アクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸アルキルエステル共重合体（たとえば、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸ブチル共重合体）、酸変性エチレン-プロピレン共重合体、ジエンゴム（たとえばポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン）、ジエンとビニル単量体との共重合体（たとえばスチレン-ブタジエンランダム共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソブレンランダム共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体、ポリブタジエンにスチレンをグラフト共重合せしめたもの、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体）、ポリイソブチレン、イソブチレンとブタジエンまたはイソブレンとの共重合体、天然ゴム、チオコールゴム、多硫化ゴム、ポリウレタンゴム、ポリエーテルゴム、エピクロロヒドリンゴムなどが挙げられる。

更に、各種の架橋度を有するものや、各種のミクロ構造、例えばシス構造、トランス構造等を有するもの、ビニル基などを有するものや、コア層とそれを覆う1以上のシェル層から構成され、また隣接し合った層が異種の重合体から構成されるいわゆるコアシェル型と呼ばれる多層構造重合体なども使用することができる。

また、上記具体例に挙げた各種の（共）重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体およびグラフト共重合体などのいずれであっても、本発明の耐衝撃改良剤として用いることができる。

更には、これらの（共）重合体を作るに際し、他のオレフィン類、ジエン類、芳香族ビニル化合物、アクリル酸、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルなどの単量体を共重合することも可能である。

これらの耐衝撃改良剤の中でも、アクリル単位を含む重合体や、酸無水物基および／またはグリシジル基を持つ単位を含む重合体が好ましい。ここでいうアクリル単位の好適例としては、メタクリル酸メチル単位、アクリル酸メチル単位、

アクリル酸エチル単位およびアクリル酸ブチル単位を挙げることができ、酸無水物基やグリシジル基を持つ単位の好適例としては、無水マレイン酸単位およびメタクリル酸グリシジル単位を挙げることができる。

また、耐衝撃改良剤は、コア層とそれを覆う1以上のシェル層から構成され、また隣接し合った層が異種の重合体から構成される、いわゆるコアシェル型と呼ばれる多層構造重合体であることが好ましく、メタクリル酸メチル単位またはアクリル酸メチル単位をシェル層に含む多層構造重合体であることがさらに好ましい。このような多層構造重合体としては、アクリル単位を含むことや、酸無水物基および／またはグリシジル基を持つ単位を含むことが好ましく、アクリル単位の好適例としては、メタクリル酸メチル単位、アクリル酸メチル単位、アクリル酸エチル単位およびアクリル酸ブチル単位を挙げることができ、酸無水物基やグリシジル基を持つ単位の好適例としては、無水マレイン酸単位やメタクリル酸グリシジル単位を挙げることができる。特に、メタクリル酸メチル単位、アクリル酸メチル単位、無水マレイン酸単位およびメタクリル酸グリシジル単位から選ばれた少なくとも一つをシェル層に含み、アクリル酸ブチル単位、アクリル酸エチルヘキシル単位、スチレン単位およびブタジエン単位から選ばれた少なくとも一つをコア層に含む多層構造体が好ましく使用される。

また、上記耐衝撃改良剤は、実質的にアニオンが検出されないものであることが、ポリアセタール樹脂の安定性の観点から好ましい。

そして、上記耐衝撃改良剤のガラス転移温度は、 -20°C 以下であることが好ましく、 -30°C 以下であることがさらに好ましい。

耐衝撃改良剤の配合量は、ポリ乳酸樹脂およびポリアセタール樹脂の合計を100重量部としたときに、120重量部以下0.5重量部以上であることが好ましく、60重量部以下1重量部以上であることがさらに好ましい。

本発明においては、さらにアクリル樹脂、ポリ乳酸以外のポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂から選ばれた少なくとも1種を配合することが好ましい。これらの樹脂を配合することで、優れた特性を有する成形品を得ることができる。

本発明に用いられるアクリル樹脂としては、一般に炭素数1～4のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキル単位を主成分とするアクリル樹脂が好まし

く挙げられる。また、炭素数 1～4 のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルには、炭素数 1～4 のアルキル基を有する他のアクリル酸アルキルやスチレンなどの芳香族ビニル化合物を共重合してもよい。なお、上記アクリル樹脂において、主成分とは全単位に対し、50モル％超を有することを意味する。

上記のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルの例としては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシルおよびメタクリル酸シクロヘキシルなどが挙げられる。

本発明で使用するアクリル樹脂としては、ガラス転移温度が 0℃以上のものが好ましく、20℃以上のものが更に好ましい。

本発明で使用するアクリル樹脂としては、特にメタクリル酸メチルからなるポリメチルメタクリレートが好ましい。

本発明の樹脂組成物におけるアクリル樹脂の配合量については特に制限はないが、相溶化や特性の向上のためには、ポリ乳酸樹脂、ポリアセタール樹脂およびアクリル樹脂の合計を 100重量部としたときに、アクリル樹脂 49重量部以下 0.5重量部以上、特に 40重量部以下 0.5重量部以上の範囲とすることが好ましい。

本発明において、アクリル樹脂を配合することで、成形性、加工性、機械特性および耐熱性に優れた樹脂組成物ならびに成形品を得ることができる。

本発明で使用するポリエステル樹脂は、（イ）ジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体とジオールあるいはそのエステル形成性誘導体、（ロ）ヒドロキシカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体、（ハ）ラクトンから選択された一種以上を重縮合してなる重合体または共重合体であり、ポリ乳酸樹脂以外の熱可塑性ポリエステル樹脂である。

上記ジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、ビス（p-カルボキシフェニル）メタン、アントラセンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-テトラブチルホスホニウムイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボ

ン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マロン酸、グルタル酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸単位およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

また、上記ジオールあるいはそのエステル形成性誘導体としては、炭素数2～20の脂肪族グリコールすなわち、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオール、ダイマージオールなど、あるいは分子量200～10000の長鎖グリコール、すなわちポリエチレングリコール、ポリ-1, 3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど、芳香族ジオキシ化合物すなわち、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノン、*t*-ブチルヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールFなど、及びこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

また、上記ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。上記ラクトンとしてはカプロラクトン、バレロラクトン、プロピオラクトン、ウンデカラクトン、1, 5-オキセパン-2-オンなどを挙げることができる。

これらの重合体ないしは共重合体の具体例としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレン（テレフタレート/イソフタレート）、ポリプロピレンテレフタレート、ポリプロピレン（テレフタレート/イソフタレート）、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン（テレフタレート/イソフタレート）、ビスフェノールA（テレフタレート/イソフタレート）、ポリブチレンナフタレート、ポリブチレン（テレフタレート/ナフタレート）、ポリプロピレンナフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレン（テレフタレート/イソフタレート）、ポリ（シクロヘキサンジメチレン/エチレン）テレフタレート、ポリ（シクロヘキサンジメ

チレン／エチレン）（テレフタレート／イソフタレート）、ポリブチレン（テレフタレート／イソフタレート）／ビスフェノールA、ポリエチレン（テレフタレート／イソフタレート）／ビスフェノールAなどの芳香族ポリエステルや、ポリブチレン（テレフタレート／サクシネート）、ポリエチレン（テレフタレート／サクシネート）、ポリブチレン（テレフタレート／アジベート）、ポリエチレン（テレフタレート／アジベート）、ポリエチレン（テレフタレート／スルホイソフタレート／アジベート）、ポリブチレン（テレフタレート／セバテート）、ポリエチレン（テレフタレート／セバテート）、ポリブチレンテレフタレート・ポリエチレングリコールのポリエーテルエステル共重合体、ポリエチレンテレフタレート・ポリエチレングリコールのポリエーテルエステル共重合体、ポリブチレンテレフタレート・ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート・ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート・ポリ（プロピレンオキシド／エチレンオキシド）グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート・ポリ（プロピレンオキシド／エチレンオキシド）グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート・ポリブチレンアジベートブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート・ポリ-ε-カプロラクトン共重合体などポリエーテルあるいは脂肪族ポリエステルを芳香族ポリエステルに共重合した共重合体や、ポリエチレンオキサレート、ポリブチレンオキサレート、ポリネオペンチルグリコールオキサレート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンアジベート、ポリエチレンアジベート、ポリブチレン（サクシネート／アジベート）、ポリエチレン（サクシネート／アジベート）、ポリヒドロキシ酪酸及びβ-ヒドロキシ酪酸とβ-ヒドロキシ吉草酸とのコポリマーなどのポリヒドロキシアルカノエート、ポリカプロラクトンなどの脂肪族ポリエステル、ポリブチレンサクシネート・カーボネートなどの脂肪族ポリエステルカーボネート、p-オキシ安息香酸／ポリエチレンテレフタレート、p-オキシ安息香酸／6-オキシ-2-ナフトエ酸などの共重合ポリエステルなどの液晶性ポリエステルが挙げられる。

これらの中で、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と脂肪族

ジオールまたはそのエステル形成性誘導体を主成分として重縮合してなる重合体が好ましく、具体的には、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリ（シクロヘキサジメチレン／エチレン）テレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート、ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート、ポリブチレンテレフタレート・ポリエチレングリコールのポリエーテルエステル共重合体、ポリエチレンテレフタレート・ポリエチレングリコールのポリエーテルエステル共重合体、ポリブチレンテレフタレート・ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコールのポリエーテルエステル共重合体、ポリエチレンテレフタレート・ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコールのポリエーテルエステル共重合体、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート・ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコールのポリエーテルエステル共重合体、ポリブチレン（テレフタレート／アジペート）、ポリエチレン（テレフタレート／アジペート）を好ましく挙げることができる。上記芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体を主成分として重縮合してなる重合体中の全ジカルボン酸に対する芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体の割合が50モル％以上であることがさらに好ましく、60モル％以上であることがさらに好ましい。

また、これらの中では、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とブタンジオールまたはそのエステル形成性誘導体を主成分として重縮合してなる重合体がさらに好ましく、具体的には、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート、ポリブチレンテレフタレート・ポリエチレングリコールのポリエーテルエステル共重合体、ポリブチレンテレフタレート・ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコールのポリエーテルエステル共重合体、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート・ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコールのポリエーテルエステル共重合体、ポリブチレン（テレフタレート／アジペート）を好ましく挙げることができる。上記テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とブタンジオールまたはそのエステル形成性誘導体を主成分として重縮合してなる重合体中の全ジカルボン酸に対するテレフタル酸またはその

エステル形成性誘導体の割合が50モル%以上であることがさらに好ましく、60モル%以上であることがさらに好ましい。

また、本発明で用いる熱可塑性ポリエステル樹脂の好ましい例としては、ポリエステルカーボネートやポリヒドロキシアルカノエートをあげることができ、具体的にはポリブチレンサクシネート・カーボネート、ポリヒドロキシ酪酸及びβ-ヒドロキシ酪酸とβ-ヒドロキシ吉草酸とのコポリマーを好ましく挙げることができる。これらは、単独で用いても2種以上混合して用いても良い。

熱可塑性ポリエステル樹脂の配合量は、ポリ乳酸樹脂およびポリアセタール樹脂の合計を100重量部としたときに、100重量部以下1重量部以上であることが好ましく、70重量部以下3重量部以上であることがさらに好ましく、50重量部以下5重量部以上であることが特に好ましい。

本発明において、熱可塑性ポリエステルを配合することで、成形性、機械特性、耐熱性、耐薬品性に優れた樹脂組成物ならびに成形品を得ることができる。

本発明で使用するポリアミド樹脂とは、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を出発原料としたアミド結合を有する熱可塑性重合体である。

アミノ酸としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などが挙げられ、ラクタムとしてはε-カプロラクタム、ω-ラウロラクタムなどが挙げられる。

ジアミンとしては、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、2, 4-ジメチルオクタメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、3, 8-ビス(アミノメチル)トリシクロデカン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどが挙げられる。

ジカルボン酸としてはアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、

ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ジグリコール酸などが挙げられる。

本発明で用いられるポリアミドの好ましいものとしては、ポリカプロアミド（ナイロン6）、ポリテトラメチレンアジバミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンアジバミド（ナイロン66）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリウンデカメチレンアジバミド（ナイロン116）、ポリウンデカンアミド（ナイロン11）、ポリドデカンアミド（ナイロン12）、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ナイロン61）、ポリヘキサメチレンテレフタル/イソフタルアミド（ナイロン6T/61）、ポリビス（4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ナイロンPACM12）、ポリビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ナイロンジメチルPACM12）、ポリメタキシリレンアジバミド（ナイロンMXD6）、ポリウンデカメチレンテレフタルアミド（ナイロン11T）、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタルアミド（ナイロン11T（H））及びこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドなどである。これらの中で、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン116及びこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドが好ましく、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12が特に好ましい。

また、ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂の熱安定性の問題から、使用するポリアミド樹脂の融点は90℃以上240℃以下であることが好ましく、100℃以上230℃以下であることが好ましい。

ポリアミド樹脂の配合量は、ポリ乳酸樹脂およびポリアセタール樹脂の合計を100重量部としたときに、100重量部以下1重量部以上であることが好ましく、70重量部以下3重量部以上であることがさらに好ましく、50重量部以下5重量部以上であることが特に好ましい。

本発明において、ポリアミド樹脂を配合することで、成形性、機械特性、耐熱

性、靱性、摩擦特性に優れた樹脂組成物ならびに成形品を得ることができる。

本発明においては、さらに強化材を配合することが好ましい。強化材を配合することで、機械特性、耐熱性に非常に優れた成形品を得ることができる。

本発明で使用する強化材としては、通常熱可塑性樹脂の強化に用いられる繊維状、板状、粒状、粉末状のものを用いることができる。具体的には、ガラス繊維、アスベスト繊維、炭素繊維、グラファイト繊維、金属繊維、チタン酸カリウムウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー、マグネシウム系ウイスキー、珪素系ウイスキー、ワラストナイト、セピオライト、アスベスト、スラグ繊維、ソノライト、エレスタダイト、石膏繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化硅素繊維および硼素繊維などの無機繊維状強化材、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維、再生セルロース繊維、アセテート繊維、ケナフ、ラミー、木綿、ジュート、麻、サイザル、亜麻、リネン、絹、マニラ麻、さとうきび、木材パルプ、紙屑およびウールなどの有機繊維状強化材、ガラスフレーク、非膨潤性雲母、グラファイト、金属箔、セラミックビーズ、タルク、クレー、マイカ、セリサイト、ゼオライト、ベントナイト、ドロマイト、カオリン、微粉ケイ酸、長石粉、チタン酸カリウム、シラスバルーン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、ケイ酸アルミニウム、酸化ケイ素、石膏、ノバキュライト、ドーソナイトおよび白土などなどの板状や粒状の強化材が挙げられる。これらの強化材の中では、無機繊維状強化材が好ましく、特にガラス繊維、ワラストナイト、ホウ酸アルミニウムウイスキーおよびチタン酸カリウムウイスキーが好ましい。また、有機繊維状強化材の使用も好ましく、ポリ乳酸樹脂の生分解性を生かすという観点からは天然繊維や再生繊維がさらに好ましい。また、繊維状強化材のアスペクト比は5以上であることが好ましく、10以上であることがさらに好ましく、20以上であることがさらに好ましい。

上記の強化材は、エチレン／酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂や、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で被覆または集束処理されていてもよく、アミノシランやエポキシシランなどのカップリング剤などで処理されていても良い。

また、強化材の配合量は、ポリ乳酸樹脂およびポリアセタール樹脂の合計10

0重量部に対して、200重量部以下0.1重量部以上が好ましく、100重量部以下0.5重量部以上がさらに好ましい。

本発明においては、さらに層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩を配合することが好ましい。本発明における層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩とは、交換性の陽イオンを層間に有する層状珪酸塩の交換性の陽イオンを、有機オニウムイオンで置き換えた包接化合物である。

交換性の陽イオンを層間に有する層状珪酸塩は、幅0.05～0.5 μm 、厚さ6～15オングストロームの板状物が積層した構造を持ち、その板状物の層間に交換性の陽イオンを有している。そのカチオン交換容量は0.2～3 meq/gのものが挙げられ、好ましくはカチオン交換容量が0.8～1.5 meq/gのものである。

層状珪酸塩の具体例としてはモンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物、バーミキュライト、ハロイサイト、カネマイト、ケニヤイト、磷酸ジルコニウム、磷酸チタニウムなどの各種粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母等の膨潤性雲母等が挙げられ、天然のものであっても合成されたものであっても良い。これらのなかでもモンモリロナイト、ヘクトライトなどのスメクタイト系粘土鉱物やNa型四珪素フッ素雲母、Li型フッ素テニオライトなどの膨潤性合成雲母が好ましい。

有機オニウムイオンとしてはアンモニウムイオンやホスホニウムイオン、スルホニウムイオンなどが挙げられる。これらのなかではアンモニウムイオンとホスホニウムイオンが好ましく、特にアンモニウムイオンが好んで用いられる。アンモニウムイオンとしては、1級アンモニウム、2級アンモニウム、3級アンモニウム、4級アンモニウムのいずれでも良い。

1級アンモニウムイオンとしてはデシルアンモニウム、ドデシルアンモニウム、オクタデシルアンモニウム、オレイルアンモニウム、ベンジルアンモニウムなどが挙げられる。

2級アンモニウムイオンとしてはメチルドデシルアンモニウム、メチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。

3級アンモニウムイオンとしてはジメチルドデシルアンモニウム、ジメチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。

4級アンモニウムイオンとしてはベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウム、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウム、ベンザルコニウムなどのベンジルトリアルキルアンモニウムイオン、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウムなどのアルキルトリメチルアンモニウムイオン、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウムなどのジメチルジアルキルアンモニウムイオン、トリオクチルメチルアンモニウム、トリドデシルメチルアンモニウムなどのトリアルキルメチルアンモニウムイオン、ベンゼン環を2個有するベンゼトニウムイオンなどが挙げられる。

また、これらの他にもアニリン、p-フェニレンジアミン、 α -ナフチルアミン、p-アミノジメチルアニリン、ベンジジン、ピリジン、ピペリジン、6-アミノカブロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、末端にアミノ基を有するポリアルキレングリコールなどから誘導されるアンモニウムイオンなども挙げられる。

これらのアンモニウムイオンの中でも、好ましい化合物としては、トリオクチルメチルアンモニウム、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウム、ベンザルコニウムなどが挙げられる。これらのアンモニウムイオンは、一般的には、混合物として入手可能であり、前記の化合物名称は少量の類縁体を含む代表化合物の名称である。これらは、1種類で使用しても良いし、2種類以上を混合して使用しても良い。

また、反応性の官能基を持つものや親和性の高いものが好ましく、12-アミノドデカン酸、末端にアミノ基を有するポリアルキレングリコールなどから誘導されるアンモニウムイオンなども好ましい。

本発明で用いられる層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交

換された層状珪酸塩は交換性の陽イオンを層間に有する層状珪酸塩と有機オニウムイオンを公知の方法で反応させることにより製造することができる。具体的には、水、メタノール、エタノールなどの極性溶媒中でのイオン交換反応による方法か、層状珪酸塩に液状あるいは熔融させたアンモニウム塩を直接反応させることによる方法などが挙げられる。

本発明において、層状珪酸塩に対する有機オニウムイオンの量は、層状珪酸塩の分散性、熔融時の熱安定性、成形時のガス、臭気の発生抑制などの点から、層状珪酸塩の陽イオン交換容量に対し通常、0.4～2.0当量の範囲であるが、0.8～1.2当量であることが好ましい。

また、これら層状珪酸塩は上記の有機オニウム塩に加え、反応性官能基を有するカップリング剤で予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得るために好ましい。かかる反応性官能基を有するカップリング剤としては、イソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などが挙げられる。

本発明において、層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩の量は、ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂の合計100重量部に対して、0.1～40重量部、好ましくは0.5～30重量部、特に好ましくは1～10重量部となる範囲である。

本発明においては、さらに安定剤、離型剤から選ばれた少なくとも1種を配合することが好ましい。これらを配合することで、優れた特性の成形品を得ることができる。

本発明で使用する安定剤としては、通常熱可塑性樹脂の安定剤に用いられるものを用いることができる。具体的には、酸化防止剤、光安定剤、ホルムアルデヒド補足剤、ギ酸補足剤などを挙げることができるが、酸化防止剤や光安定剤を好ましく用いることができる。

本発明で使用する酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系化合物、ホスファイト化合物、チオエーテル化合物などをあげることができる。

ヒンダードフェノール化合物の例としては、n-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、n-オ

クタデシル - 3 - (3' - メチル - 5' - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) - プロピオネート、n - テトラデシル - 3 - (3', 5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) - プロピオネート、1, 6 - ヘキサンジオール - ビス - [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオネート]、1, 4 - ブタンジオール - ビス - [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオネート]、2, 2' - メチレンビス - (4 - メチル - t - ブチルフェノール)、トリエチレングリコール - ビス - [3 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオネート]、テトラキス [メチレン - 3 - (3', 5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、3, 9 - ビス [2 - {3 - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ} - 1, 1 - ジメチルエチル] 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ (5, 5) ウンデカン、N, N' - ビス - 3 - (3', 5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオニルヘキサメチレンジアミン、N, N' - テトラメチレン - ビス - 3 - (3' - メチル - 5' - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェノール) プロピオニルジアミン、N, N' - ビス - [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェノール) プロピオニル] ヒドラジン、N - サリチロイル - N' - サリチリデンヒドラジン、3 - (N - サリチロイル) アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、N, N' - ビス [2 - {3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ} エチル] オキシアミド等をあげることができる。好ましくは、トリエチレングリコール - ビス - [3 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオネート] 及びテトラキス [メチレン - 3 - (3', 5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタンである。

ホスファイト系化合物としては、少なくとも1つのP-O結合が芳香族基に結合しているものが好ましく、具体例としては、トリス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスファイト、テトラキス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) 4, 4' - ビフェニレンホスフォナイト、ビス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ペンタエリスリトール - ジ - ホスファイト、ビス (2, 6 - ジ - t - ブチル - 4

ーメチルフェニル) ペンタエリスリトールージーホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) オクチルホスファイト、4, 4'-ブチリデンービス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル-ジトリデシル) ホスファイト、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ジトリデシルホスファイト-5-*t*-ブチル-フェニル) ブタン、トリス(ミックスドモノおよびジーノニルフェニル) ホスファイト、トリス(ノニルフェニル) ホスファイト、4, 4'-イソプロピリデンビス(フェニル-ジアルキルホスファイト) などが挙げられ、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) オクチルホスファイト、ビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールージーホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) -4, 4'-ビフェニレンホスホナイトなどが好ましく使用できる。

チオエーテル系化合物の具体的な例としては、ジラウリルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトールーテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、ペンタエリスリトールーテトラキス(3-ドデシルチオプロピオネート)、ペンタエリスリトールーテトラキス(3-オクタデシルチオプロピオネート)、ペンタエリスリトールーテトラキス(3-ミリスチルチオプロピオネート)、ペンタエリスリトールーテトラキス(3-ステアリルチオプロピオネート) などが挙げられる。

本発明で使用する光安定剤としては、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、芳香族ベンゾエート系化合物、蓚酸アニリド系化合物、シアノアクリレート系化合物及びヒンダードアミン系化合物などを挙げることができる。

ベンゾフェノン系化合物の具体的な例としてはベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノ

ン、5-クロロ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシ-5-スルホベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メチル-アクリロキシイソプロポキシベンゾフェノン)などが挙げられる。

ベンゾトリアゾール系化合物の具体的な例としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチル-フェニル)-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-アミルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチル-5'-メチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチル-フェニル)-5-クロロ-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-イソアミル-フェニル)ベンゾトリアゾール、(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

芳香族ベンゾエート系化合物の具体的な例としては、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレートなどのアルキルフェニルサリシレート類が挙げられる。

砒酸アニリド系化合物の具体的な例としては、2-エトキシ-2'-エチルオキザリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-5-tert-ブチル-2'-エチルオキザリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-3'-ドデシルオキザリックアシッドビスアニリドなどが挙げられる。

シアノアクリレート系化合物の具体的な例としては、エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニル-アクリレート、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニル-アクリレートなどが挙げられる。

ヒンダードアミン系化合物の具体的な例としては、4-アセトキシ-2, 2,

6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルアセトキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアリルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(エチルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(シクロヘキシルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-カーボネイト、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-オキサレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-マロネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-アジベート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-テレフタレート、1, 2-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ)-エタン、 α 、 α' -ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ)-p-キシレン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルトリレン-2, 4-ジカルバメート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ヘキサメチレン-1, 6-ジカルバメート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ベンゼン-1, 3, 4-トリカルボキシレート、1-[2-{3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}ブチル]-4-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと β , β , β' , β' , -テト

ラメチル-3, 9-[2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン] ジエタノールとの縮合物などがあげられる。

本発明で使用するホルムアルデヒド補足剤としては、ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体又は化合物、アミノ置換基を有するホルムアルデヒド反応性窒素原子を含む化合物などをあげることができる。

ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体又は化合物の具体例としては、ナイロン46、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン12等のポリアミド樹脂、及びこれらの重合体、例えば、ナイロン6/6-6/6-10、ナイロン6/6-12などを挙げることもできる。また、アクリルアミド及びその誘導体、アクリルアミド及びその誘導体と他のビニルモノマーとの共重合体としては、アクリルアミド及びその誘導体と他のビニルモノマーとを金属アルコラートの存在下で重合して得られたポリ-β-アラニン共重合体を挙げることもできる。

アミノ置換基を有するホルムアルデヒド反応性窒素原子を含む化合物の具体例としては、2, 4-ジアミノ-sym-トリアジン、2, 4, 6-トリアミノ-sym-トリアジン、N-ブチルメラミン、N-フェニルメラミン、N, N-ジフェニルメラミン、N, N-ジアリルメラミン、N, N', N'-トリフェニルメラミン、メレム、メロン、メラム、ベンゾグアナミン(2, 4-ジアミノ-6-フェニル-sym-トリアジン)、アセトグアナミン(2, 4-ジアミノ-6-メチル-sym-トリアジン)、2, 4-ジアミノ-6-ブチル-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ベンジルオキシ-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ブトキシ-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-シクロヘキシル-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-クロロ-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メルカプト-sym-トリアジン、2, 4-ジオキシ-6-アミノ-sym-トリアジン、2-オキシ-4, 6-ジアミノ-sym-トリアジン、N, N, N', N'-テトラシアノエチルベンゾブアナミン、サクシノグアナミン、メラミン、エチレンジメラミン、トリグアナミン、メラミンシアヌレート、エチレンジメラミンシアヌレート、トリグアナミンシアヌレート、アンメリン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなどを挙げるこ

ができる。

本発明で使用するギ酸補足剤としては、上記のアミノ置換トリアジンやアミノ置換トリアジンとホルムアルデヒドとの重縮合物、例えばメラミン－ホルムアルデヒド重縮合物などが挙げられる。また、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩、カルボン酸塩又はアルコキシドなども挙げることができ、例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムもしくはバリウムなどの水酸化物、上記金属の炭酸塩、リン酸塩、珪酸塩、ホウ酸塩、カルボン酸塩である。カルボン酸としては、10～36個の炭素原子を有する飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸が好ましく、これらのカルボン酸は水酸基で置換されていてもよい。脂肪族カルボン酸としては、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグリセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸、12-ヒドロキシドデカン酸、3-ヒドロキシデカン酸、16-ヒドロキシヘキサデカン酸、10-ヒドロキシヘキサデカン酸、12-ヒドロキシオクタデカン酸、10-ヒドロキシ-8-オクタデカン酸、dl-エリスロー9・10-ジヒドロキシオクタデカン酸等が挙げられる。中でも、炭素数12～22の脂肪酸からなるジ脂肪酸カルシウムが好ましく、具体的な例としては、ジミリスチン酸カルシウム、ジパルミチン酸カルシウム、ジヘプタデシル酸カルシウム、ジステアリン酸カルシウム、(ミリスチン酸-パルミチン酸)カルシウム、(ミリスチン酸-ステアリン酸)カルシウム、(パルミチン酸-ステアリン酸)カルシウムなどが挙げられる。

本発明において上記安定剤は、1種類で用いても良いし、2種類以上を組み合わせ用いても良い。

また、安定剤の配合量は、ポリ乳酸樹脂およびポリアセタール樹脂の合計100重量部に対して、3重量部以下0.01重量部以上が好ましく、2重量部以下0.03重量部以上がさらに好ましい。

本発明において、ポリ乳酸樹脂、ポリアセタール樹脂、安定剤を含有することで、各々単独の樹脂に安定剤を添加したものよりも、成形性、機械特性および耐熱性、耐候性に優れた樹脂組成物および成形品をえることができる。

本発明で使用する離型剤としては、通常熱可塑性樹脂の離型剤に用いられるものを用いることができる。具体的には、脂肪酸、脂肪酸金属塩、オキシ脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪族部分鹼化エステル、パラフィン、低分子量ポリオレフィン、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、脂肪族ケトン、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル、変成シリコンなどを挙げることができる。

脂肪酸としては、炭素数6～40のものが好ましく、具体的には、オレイン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、ベヘン酸、アラキドン酸、リノール酸、リノレン酸、リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸およびこれらの混合物などが挙げられる。脂肪酸金属塩としては、炭素数6～40の脂肪酸のアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩が好ましく、具体的にはステアリン酸カルシウム、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カルシウムなどが挙げられる。オキシ脂肪酸としては1，2-オキシステアリン酸などが挙げられ、脂肪酸エステルとしては、ステアリン酸エステル、オレイン酸エステル、リノール酸エステル、リノレン酸エステル、アジピン酸エステル、ベヘン酸エステル、アラキジン酸エステル、モンタン酸エステル、イソステアリン酸エステル、重合酸のエステル、脂肪族部分鹼化エステルとしてはモンタン酸部分鹼化エステルなどが挙げられる。パラフィンとしては、炭素数18以上のものが好ましく、流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムなどが挙げられ、低分子量ポリオレフィンとしては例えば分子量5000以下のものが好ましく、具体的にはポリエチレンワックス、マレイン酸変性ポリエチレンワックス、酸化タイプポリエチレンワックス、塩素化ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどが挙げられ、脂肪酸アミドとしては、炭素数6以上のものが好ましく、具体的にはオレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘン酸アミドなどが挙げられ、アルキレンビス脂肪酸アミドとしては、炭素数6以上のものが好ましく、具体的にはメチレンビスステアリルアミド、エチレンビスステア

リルアミド、N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）ステアリルアミンなどが挙げられ、脂肪族ケトンとしては、高級脂肪族ケトンなどが挙げられ、脂肪酸低級アルコールエステルとしては、炭素数6以上のものが好ましく、エチルステアレートブチルステアレート、エチルベヘネート、ライスワックスなどが挙げられ、脂肪酸多価アルコールエステルとしては、グリセリンモノステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ペンタエリスリトールアジピン酸ステアレート、ジペンタエリスリトールアジピン酸ステアリン酸、ソルビタンモノベヘネートなどが挙げられ、脂肪酸ポリグリコールエステルとしては、ポリエチレングリコール脂肪酸エステルやポリプロピレングリコール脂肪酸エステルが挙げられ、変性シリコーンとしては、チルスチリル変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、高級脂肪酸アルコキシ変性シリコーン、高級脂肪酸含有シリコーン、高級脂肪酸エステル変性シリコーン、メタクリル変性シリコーン、フッ素変性シリコーンなどを挙げることができる。

上記のうち、脂肪酸、脂肪酸金属塩、オキシ脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸部分鹸化エステル、パラフィン、低分子量ポリオレフィン、脂肪族アミド、アルキレンビス脂肪酸アミドを好ましく用いることができる。

なかでも、モンタン酸エステル、モンタン酸部分鹸化エステル、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、ソルビタン脂肪酸エステル、エルカ酸アミド、エチレンビスステアリルアミドが好ましく、特にモンタン酸エステル、モンタン酸部分鹸化エステル、ポリエチレンワックス、エルカ酸アミド、エチレンビスステアリルアミドが好ましい。

本発明において上記離型剤は、1種類で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

また、離型剤の配合量は、ポリ乳酸樹脂およびポリアセタール樹脂の合計10重量部に対して、3重量部以下0.01重量部以上が好ましく、2重量部以下0.03重量部以上がさらに好ましい。

本発明において、ポリ乳酸樹脂、ポリアセタール樹脂、離型剤を含有することで、各々単独の樹脂に離型剤を添加したものよりも、成形性、機械特性、耐熱性および表面特性に優れた樹脂組成物および成形品をえることができる。

本発明においては、さらにカルボキシル基反応性末端封鎖剤を溶融混練することが好ましく、これにより、優れた特性の成形品を得ることができる。

本発明で使用するカルボキシル基反応性末端封鎖剤としては、ポリマーのカルボキシル末端基を封鎖することのできる化合物であれば特に制限はなく、ポリマーのカルボキシル末端の封鎖剤として用いられているものを用いることができる。本発明においてかかるカルボキシル基反応性末端封鎖剤は、ポリ乳酸樹脂の末端を封鎖するのみではなく、ポリ乳酸樹脂やポリアセタール樹脂の熱分解や加水分解などで生成する乳酸やギ酸などの酸性低分子化合物のカルボキシル基も封鎖することができる。また、上記末端封鎖剤は、熱分解により酸性低分子化合物が生成する水酸基末端も封鎖できる化合物であることがさらに好ましい。

このようなカルボキシル基反応性末端封鎖剤としては、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、オキサジン化合物、カルボジイミド化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を使用することが好ましい。

本発明にカルボキシル基反応性末端封鎖剤として用いることのできるエポキシ化合物としては、グリシジルエーテル化合物、グリシジルエステル化合物、グリシジルアミン化合物、グリシジレイミド化合物、脂環式エポキシ化合物を好ましく使用することができる。

グリシジルエーテル化合物の例としては、ブチルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、*o*-フェニルフェニルグリシジルエーテル、エチレンオキシドラウリルアルコールグリシジルエーテル、エチレンオキシドフェノールグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン

などのビスフェノール類とエピクロヒドリンとの縮合反応から得られるビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールFジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールSジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などを挙げることができる。なかでも、ビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂が好ましい。

グリシジルエステル化合物の例としては、安息香酸グリシジルエステル、p-トルイル酸グリシジルエステル、シクロヘキサンカルボン酸グリシジルエステル、ステアリン酸グリシジルエステル、ラウリン酸グリシジルエステル、パルミチン酸グリシジルエステル、パーサティック酸グリシジルエステル、オレイン酸グリシジルエステル、リノール酸グリシジルエステル、リノレン酸グリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、ナフタレンジカルボン酸ジグリシジルエステル、ピ安息香酸ジグリシジルエステル、メチルテレフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、シクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、ドデカンジオン酸ジグリシジルエステル、オクタデカンジカルボン酸ジグリシジルエステル、トリメリット酸トリグリシジルエステル、ピロメリット酸テトラグリシジルエステルなどのを挙げることができる。なかでも、安息香酸グリシジルエステルやパーサティック酸グリシジルエステルが好ましい。

グリシジルアミン化合物の例としては、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、トリグリシジルーパラアミノフェノール、トリグリシジルーメタアミノフェノール、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルトルイジン、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、ジグリシジルトリプロモアニリン、テトラグリシジルスアミノメチルシクロヘキサン、トリグリシジルシアヌレート、トリグリシジルイソシアヌレートなどを挙げることができる。

グリシジリミド化合物の例としては、N-グリシジルフタルイミド、N-グリシジルー4-メチルフタルイミド、N-グリシジルー4,5-ジメチルフタルイミド、N-グリシジルー3-メチルフタルイミド、N-グリシジルー3,6-

ジメチルフタリイミド、N-グリシジル-4-エトキシフタリイミド、N-グリシジル-4-クロルフタリイミド、N-グリシジル-4,5-ジクロルフタリイミド、N-グリシジル-3,4,5,6-テトラブロムフタリイミド、N-グリシジル-4-n-ブチル-5-ブロムフタリイミド、N-グリシジルスクシンイミド、N-グリシジルヘキサヒドロフタリイミド、N-グリシジル-1,2,3,6-テトラヒドロフタリイミド、N-グリシジлмаレインイミド、N-グリシジル- α , β -ジメチルスクシンイミド、N-グリシジル- α -エチルスクシンイミド、N-グリシジル- α -プロピルスクシンイミド、N-グリシジルベンズアミド、N-グリシジル-p-メチルベンズアミド、N-グリシジルナフトアミド、N-グリシジルステラミドなどを挙げる事ができる。なかでも、N-グリシジルフタリイミドが好ましい。

脂環式エポキシ化合物の例としては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、N-メチル-4,5-エポキシシクロヘキサ-1,2-ジカルボン酸イミド、N-エチル-4,5-エポキシシクロヘキサ-1,2-ジカルボン酸イミド、N-フェニル-4,5-エポキシシクロヘキサ-1,2-ジカルボン酸イミド、N-ナフチル-4,5-エポキシシクロヘキサ-1,2-ジカルボン酸イミド、N-トリル-3-メチル-4,5-エポキシシクロヘキサ-1,2-ジカルボン酸イミドなどを挙げる事ができる。

また、その他のエポキシ化合物として、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化鯨油などのエポキシ変性脂肪酸グリセリド、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などを用いることができる。

本発明で用いるカルボキシル基反応性末端封鎖剤として用いることのできるオキサゾリン化合物の例としては、2-メトキシ-2-オキサゾリン、2-エトキシ-2-オキサゾリン、2-プロポキシ-2-オキサゾリン、2-ブトキシ-2-オキサゾリン、2-ペンチルオキシ-2-オキサゾリン、2-ヘキシルオキシ-2-オキサゾリン、2-ヘプチルオキシ-2-オキサゾリン、2-オクチルオ

キシ-2-オキサゾリン、2-ノニルオキシ-2-オキサゾリン、2-デシルオキシ-2-オキサゾリン、2-シクロペンチルオキシ-2-オキサゾリン、2-シクロヘキシルオキシ-2-オキサゾリン、2-アリルオキシ-2-オキサゾリン、2-メタアリルオキシ-2-オキサゾリン、2-クロチルオキシ-2-オキサゾリン、2-フェノキシ-2-オキサゾリン、2-クレジル-2-オキサゾリン、2-*o*-エチルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-*o*-プロピルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-*o*-フェニルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-*m*-エチルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-*m*-プロピルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-*p*-フェニルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリン、2-プロピル-2-オキサゾリン、2-ブチル-2-オキサゾリン、2-ペンチル-2-オキサゾリン、2-ヘキシル-2-オキサゾリン、2-ヘプチル-2-オキサゾリン、2-オクチル-2-オキサゾリン、2-ノニル-2-オキサゾリン、2-デシル-2-オキサゾリン、2-シクロペンチル-2-オキサゾリン、2-シクロヘキシル-2-オキサゾリン、2-アリル-2-オキサゾリン、2-メタアリル-2-オキサゾリン、2-クロチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2-*o*-エチルフェニル-2-オキサゾリン、2-*o*-プロピルフェニル-2-オキサゾリン、2-*o*-フェニルフェニル-2-オキサゾリン、2-*m*-エチルフェニル-2-オキサゾリン、2-*m*-プロピルフェニル-2-オキサゾリン、2-*p*-フェニルフェニル-2-オキサゾリン、2, 2'-ビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-エチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4, 4'-ジエチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-プロピル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-ブチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-ヘキシル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-フェニル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-シクロヘキシル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-ベンジル-2-オキサゾリン)、2, 2'-*p*-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-*m*-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-*o*-フェニレンビス(2

ーオキサゾリン)、2, 2' -p-フェニレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2' -p-フェニレンビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2' -m-フェニレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2' -m-フェニレンビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2' -エチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2' -テトラメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2' -ヘキサメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2' -オクタメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2' -デカメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2' -エチレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2' -テトラメチレンビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2' -9, 9'-ジフェノキシエタンビス(2-オキサゾリン)、2, 2' -シクロヘキシレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2' -ジフェニレンビス(2-オキサゾリン)などが挙げられる。さらには、上記した化合物をモノマー単位として含むポリオキサゾリン化合物なども挙げることができる。

本発明で用いることのできるカルボキシル基反応性末端封鎖剤としてのオキサジン化合物の例としては、2-メトキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-エトキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-プロポキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-ブトキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-ペンチルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-ヘキシルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-ヘプチルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-オクチルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-ノニルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-デシルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-シクロペンチルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-シクロヘキシルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-アリルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-メタアリルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-クロチルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジンなどが挙げられ、さらには、2, 2'-ビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-メチレンビス

(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-エチレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-プロピレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-ブチレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-ヘキサメチレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-p-フェニレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-m-フェニレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-ナフチレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-P, P'-ジフェニレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)などが挙げられる。さらには、上記した化合物をモノマー単位として含むポリオキサジン化合物などが挙げられる。

上記オキサゾリン化合物やオキサジン化合物の中では、2, 2'-m-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレンビス(2-オキサゾリン)が好ましい。

本発明でカルボキシル基反応性末端封鎖剤として使用することのできるカルボジイミド化合物とは、分子内に少なくともひとつの(-N=C=N-)で表されるカルボジイミド基を有する化合物であり、例えば適当な触媒の存在下に、有機イソシアネートを加熱し、脱炭酸反応で製造できる。

カルボジイミド化合物の例としては、ジフェニルカルボジイミド、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジ-2, 6-ジメチルフェニルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジオクチルデシルカルボジイミド、ジ-orthoトルイルカルボジイミド、ジ-pトルイルカルボジイミド、ジ-p-ニトロフェニルカルボジイミド、ジ-p-アミノフェニルカルボジイミド、ジ-p-ヒドロキシフェニルカルボジイミド、ジ-p-クロルフェニルカルボジイミド、ジ-orthoクロルフェニルカルボジイミド、ジ-3, 4-ジクロルフェニルカルボジイミド、ジ-2, 5-ジクロルフェニルカルボジイミド、p-フェニレン-ビス-orthoトルイルカルボジイミド、p-フェニレン-ビス-ジシクロヘキシルカルボジイミド、p-フェニレン-ビス-ジ-p-クロルフェニルカルボジイミド、2, 6, 2', 6'-テトライソプロピルジフェニルカルボジイミド、ヘキサメチレン-

ビス-シクロヘキシルカルボジイミド、エチレン-ビス-ジフェニルカルボジイミド、エチレン-ビス-ジ-シクロヘキシルカルボジイミド、N, N'-ジ-ortho-トリイルカルボジイミド、N, N'-ジフェニルカルボジイミド、N, N'-ジオクタデシルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 6-ジメチルフェニルカルボジイミド、N-トリイル-N'-シクロヘキシルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 6-ジ-tert-ブチルフェニルカルボジイミド、N-トリイル-N'-フェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-p-ニトロフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-p-アミノフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-p-ヒドロキシフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-シクロヘキシルカルボジイミド、N, N'-ジ-p-トリイルカルボジイミド、N, N'-ベンジルカルボジイミド、N-オクタデシル-N'-フェニルカルボジイミド、N-ベンジル-N'-フェニルカルボジイミド、N-オクタデシル-N'-トリルカルボジイミド、N-シクロヘキシル-N'-トリルカルボジイミド、N-フェニル-N'-トリルカルボジイミド、N-ベンジル-N'-トリルカルボジイミド、N, N'-ジ-o-エチルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-p-エチルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-o-イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-p-イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-o-イソブチルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-p-イソブチルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 6-ジエチルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2-エチル-6-イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2-イソブチル-6-イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 4, 6-トリメチルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 4, 6-トリイソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 4, 6-トリイソブチルフェニルカルボジイミドなどのモノ又はジカルボジイミド化合物、ポリ(1, 6-ヘキサメチレンカルボジイミド)、ポリ(4, 4'-メチレンビスシクロヘキシルカルボジイミド)、ポリ(1, 3-シクロヘキシレンカルボジイミド)、ポリ(1, 4-シクロヘキシレンカルボジイミド)、ポリ(4, 4'-ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンカル

ボジイミド)、ポリ(ナフチレンカルボジイミド)、ポリ(p-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(m-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリルカルボジイミド)、ポリ(ジイソプロピルカルボジイミド)、ポリ(メチル-ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリエチルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド)などのポリカルボジイミドなどが挙げられる。なかでもN, N'-ジ-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド、2, 6, 2', 6'-テトライソプロピルジフェニルカルボジイミドが好ましい。

上記カルボキシル基反応性末端封鎖剤は1種または2種以上の化合物を任意に選択して使用することができる。

本発明の樹脂組成物では、成形品にして使用する用途に応じて適度にカルボキシル末端や酸性低分子化合物の封鎖を行えばよいが、具体的なカルボキシル末端や酸性低分子化合物の封鎖の程度としては組成物中の酸濃度が10当量/10⁶kg以下であることが耐加水分解性の点から好ましく、5当量/10⁶g以下であることがさらに好ましく、1当量/10⁶g以下であることが特に好ましい。ポリマー組成物中の酸濃度は、ポリマー組成物を適当な溶媒に溶解させた後、濃度既知の水酸化ナトリウムなどのアルカリ化合物溶液で滴定することにより測定したり、NMRにより測定することができる。

カルボキシル基反応性末端封鎖剤の量は、ポリ乳酸樹脂およびポリアセタール樹脂の合計を100重量部としたときに、10重量部以下0.01重量部以上であることが好ましく、5重量部以下0.05重量部以上であることがさらに好ましい。

本発明においては、さらにカルボキシル基反応性末端封鎖剤の反応触媒を添加することが好ましい。ここで言う反応触媒とは、カルボキシル基反応性末端封鎖剤と、ポリマー末端や酸性低分子化合物のカルボキシル基との反応を促進する効果のある化合物であり、少量の添加で反応を促進する効果のある化合物が好ましい。このような化合物の例としてはアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、3級アミン化合物、イミダゾール化合物、第4級アンモニウム塩、ホスフィン化合物、ホスホニウム塩、リン酸エステル、有機酸、ルイス酸が挙げられ、そ

の具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、水素化ほう素ナトリウム、水素化ほう素リチウム、フェニル化ほう素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、りん酸水素二ナトリウム、りん酸水素二カリウム、りん酸水素二リチウム、ビスフェノールAの二ナトリウム塩、同二カリウム塩、同二リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、同カリウム塩、同リチウム塩、同セシウム塩などのアルカリ金属化合物、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウムなどのアルカリ土類金属化合物、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリアミルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリエチレンジアミン、ジメチルフェニルアミン、ジメチルベンジルアミン、2-（ジメチルアミノメチル）フェノール、ジメチルアニリン、ピリジン、ピコリン、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7などの3級アミン、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、4-フェニル-2-メチルイミダゾールなどのイミダゾール化合物、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、トリプロピルベンジルアンモニウムクロライド、N-メチルピリジニウムクロライドなどの第4級アンモニウム塩、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィンなどのホスフィン化合物、テトラメチルホスホニウムブロマイド、テトラブチルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、トリフェニルベンジルホスホニウムブロマイドなどのホスホニウム塩、

トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、トリ（*p*-ヒドロキシ）フェニルホスフェート、トリ（*p*-メトキシ）フェニルホスフェートなどのリン酸エステル、シュウ酸、*p*-トルエンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸などの有機酸、三フッ化ホウ素、四塩化アルミニウム、四塩化チタン、四塩化スズなどのルイス酸などが挙げられ、これらは1種または2種以上使用することができる。なかでも、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、リン酸エステルを使用するのが好ましく、特にアルカリ金属、またはアルカリ土類金属の有機塩を好ましく使用することができる。特に好ましい化合物は、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、安息香酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウムである。さらにアルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭素数6以上の有機塩が好ましく、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、安息香酸ナトリウムをいずれか一種以上用いることが好ましい。

反応触媒の添加量は、特に限定されるものではないが、ポリ乳酸樹脂およびポリアセタール樹脂の合計を100重量部としたときに、0.001～1重量部が好ましく、また0.01～0.1重量部がより好ましく、さらには0.02～0.1重量部が最も好ましい。

本発明においては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリウレタン樹脂、塩素化ポリエチレン樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、芳香族および脂肪族ポリケトン樹脂、フッ素樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリイミド樹脂、熱可塑性澱粉樹脂、AS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、ACS樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリウレタン樹脂、MS樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスル

ホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリエーテルイミド樹脂、酢酸セルロース樹脂、ポリビニルアルコール樹脂などの熱可塑性樹脂を含有することができ、含有量は、ポリ乳酸樹脂およびポリアセタール樹脂の合計を100重量部としたときに、100重量部以下1重量部以上であることが好ましく、70重量部以下3重量部以上であることがさらに好ましく、50重量部以下5重量部以上であることが特に好ましい。

また、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂など熱硬化性樹脂をさらに含有することもできる。

本発明に対して、本発明の目的を損なわない範囲で滑剤、難燃剤（臭素系難燃剤、燐系難燃剤、アンチモン化合物など）、染料および顔料を含む着色剤などを添加することができる。

本発明の組成物の製造方法は、例えばポリ乳酸樹脂、ポリアセタール樹脂および必要に応じてその他の添加剤を予めブレンドした後、融点以上において、1軸または2軸押出機で、均一に熔融混練する方法や溶液中で混合した後に溶媒を除く方法などが好ましく用いられる。

実施例

次に、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、これらは本発明を限定するものではない。

例1（実施例、比較実施例）

D体の含有量が1.2%であり、PMMA換算の重量平均分子量が16万であるポリL乳酸樹脂および190℃で測定したメルトインデックス値が27g/10分であり融点が170℃であるポリアセタールコポリマー（東レ株式会社製アミラスS731）を表1に示した割合で配合し、40mm径の一軸押出機で、温度210℃、回転数50rpmの条件で熔融混練を行い、樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物のガラス転移温度（ T_g ）及びポリアセタール樹脂の降温時の結晶化温度（ T_c ）を差動走査熱量計（DSC：パーキンエルマー社製）を用い、昇降温速度20℃/分で測定した。結果を表1に示す。 T_g はポリアセタ

ール樹脂の含有量の増加とともに低下している。また、 T_c はポリ乳酸樹脂の含有量の増加とともに低下している。

また、得られた組成物を200℃で2分間加熱後、プレスを行い、その後水中で冷却することで厚みが100 μ mのフィルムを得て、フィルムの透明性を目視で判断した。結果を表1に示す。なお、実験No. 1-1、1-7は比較データである。また、実験No. 1-1、1-2、1-4、1-5、1-7で得られたフィルムの写真を図1に示す。図中、左上が、ポリ乳酸／ポリアセタールの組成比が90／10のフィルム（実験No. 1-2）、左中が組成比70／30のフィルム（実験No. 1-4）、左下が組成比50／50（実験No. 1-5）のフィルムである。また、右上がポリ乳酸単独のフィルム（実験No. 1-1）であり、右下がポリアセタール単独のフィルム（実験No. 1-7）である。組成比が90／10のフィルム、組成比70／30のフィルム、ポリ乳酸単独のフィルムは下地が明確に見えており、透明性が高いが、残りのフィルムは不透明であり下地が見えていない。この方法では、ポリアセタール含有量30％までは透明なフィルムを得ることができる。

また、得られたフィルムの光線透過率及びヘイズ値をJIS-K6714に準じ、積分球式H.T.Rメーターを用いて測定した。結果を表2に示す。組成比が90／10のフィルム、80／20のフィルム、70／30のフィルム、ポリ乳酸単独のフィルムは、光線透過率が95％以上でありヘイズ値が10％以下である。また、組成比が50／50のフィルム、30／70のフィルムでも、光線透過率が90％以上でありヘイズ値が50％以下であるのに対し、ポリアセタール単独のフィルムでは光線透過率が90％以下でありヘイズ値は85％もある。

また、得られた樹脂組成物をシリンダー温度210℃、金型温度40℃で射出成形を行い、引張試験片をえて、ASTM法D638に準じて、引張試験を行った。また、引張試験片を140℃、1時間加熱したときの試験片の変形の度合いを目視で観察した。結果を表3に示す。本発明の樹脂組成物は、各々単独のものに比較して、優れた機械特性、耐熱性を有している。

表1

	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7
ポリ乳酸	重量部 100	90	80	70	50	30	0
ポリアセタール	重量部 0	10	20	30	50	70	100
T _g	°C 67	58	48	不明確	不明確	不明確	不明確
T _c	°C —	119	124	130	134	138	140
フィルム透明性	目視 透明	透明	透明	透明	不透明	不透明	不透明

差替え用紙 (規則26)

表2

	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7
ポリ乳酸	100	90	80	70	50	30	0
重量部							
ポリアセタール	0	10	20	30	50	70	100
重量部							
フィルム透明性							
光線透過率	96	96	96	96	92	91	88
%							
ヘイズ	5	6	6	8	24	45	82
%							

表3

	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7
ポリ乳酸	重量部	90	80	70	50	30	0
ポリアセタール	重量部	0	10	20	30	50	100
強度	MPa	66	65	64	65	56	50
弾性率	GPa	2.4	2.5	2.6	2.6	2.5	2.3
破断伸度	%	3	3	3	3	14	50
加熱後の変形	目視	大きく変形*	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし

* 幅方向に大きく反る。

例 2 (実施例、比較実施例)

D体の含有量が1.2%であり、PMMA換算の重量平均分子量が2.8万であるポリL乳酸樹脂および190℃で測定したメルトインデックス値が9g/10分であり融点が170℃であるポリアセタールコポリマー（東レ株式会社製アミラスS761）を、表4の割合で配合した以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物のT_g及び組成物のポリアセタール樹脂のT_cを例1と同様にして測定した。結果を表4に示す。なお、実験No. 2-1および2-5は比較データである。例1と同様にT_gの低下とT_cの低下が見られる。

また、得られた樹脂組成物について、紡糸温度210℃、紡糸速度1000m/分で熔融紡糸を行ったところ、ポリアセタール樹脂単独（2-5）以外は紡糸性が良好であったが、ポリアセタール樹脂単独では、糸切れが頻発した。

表4

		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
ポリ乳酸	重量部	100	80	50	20	0
ポリアセタール	重量部	0	20	50	80	100
T _g	℃	68	50	不明確	不明確	不明確
T _c	℃	—	127	135	138	139

例 3 (実施例、比較実施例)

D体の含有量が8%であり、PMMA換算の重量平均分子量が1.8万であるポリL乳酸樹脂および190℃で測定したメルトインデックス値が27g/10分であり融点が170℃であるポリアセタールコポリマー（東レ株式会社製アミラスS731）を、表5の割合で配合した以外は、例1と同様にして樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物のT_g及び組成物中のポリアセタール樹脂のT_cを例1と同様にして測定した。結果を表5に示す。なお、実験No. 3-1および3-5は比較データである。例1と同様にT_gの低下とT_cの低下が見られるが、低

下の程度は小さい。

表5

		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5
ポリ乳酸	重量部	100	80	50	20	0
ポリアセタール	重量部	0	20	50	80	100
T _g	℃	62	50	不明確	不明確	不明確
T _c	℃	—	130	138	139	140

例4（比較実施例）

D体の含有量が1.2%であり、PMMA換算の重量平均分子量が16万であるポリL乳酸樹脂80重量部およびナイロン6（東レアミランCM1010）20重量部を40mm径の一軸押出機で、温度240℃、回転数50rpmの条件で熔融混練を行い、樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物のポリL乳酸樹脂のT_gは66℃であった。したがって、ポリL乳酸樹脂とナイロン6は非相溶性であると考えられる。また、得られた組成物を230℃で2分間加熱後、プレスを行い、その後氷水中で冷却することで厚みが100μmのフィルムを得た。フィルムは不透明であり、フィルムの光線透過率は69%、ヘイズ値は92%であった。

例5（比較実施例）

190℃で測定したメルトインデックス値が27g/10分であり融点が170℃であるポリアセタールコポリマー（東レ株式会社製アミラスS731）および230℃で測定したメルトインデックス値が35g/10分であるポリメタクリル酸メチル樹脂（住友化学株式会社製スミベックスLG35）20重量部を40mm径の一軸押出機で、温度200℃、回転数50rpmの条件で熔融混練を行い、樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物中のポリアセタール樹脂のT_cは140℃であった。した

がって、ポリアセタール樹脂とポリメタクリル酸メチル樹脂は非相溶性であると考えられる。また、得られた組成物を200℃で2分間加熱後、プレスを行い、その後氷水中で冷却することで厚みが100μmのフィルムを得た。フィルムは不透明であり、フィルムの光線透過率は59%、ヘイズ値は90%であった。

例6（実施例）

例1～3で得られたポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂を配合してなる樹脂組成物を粉碎して得られた粉体1gを、水100ml中、50℃で6時間攪拌し、ホルムアルデヒドを抽出した。これをアセチルアセトン法で定量した結果を表6に示した。いずれの組成物中のホルムアルデヒド量もポリアセタール樹脂に対して250ppm未満であった。

例 7 (比較例)

D体の含有量が1.2%であり、PMMA換算の重量平均分子量が16万であるポリL乳酸樹脂50重量部および190℃で測定したメルトインデックス値が9g/10分であり融点が170℃であるポリアセタールコポリマー(主鎖中に2個の隣接する炭素原子を有するオキシアルキレン単位を1.5重量%含有)50重量部、30重量%のホルマリン水溶液を0.001重量部配合し、40mm径の一軸押出機で、温度200℃、回転数50rpmの条件で熔融混練を行ったところ、発泡が生じるものの、例6と同様にして測定したホルムアルデヒド量が500ppmである樹脂組成物を得た。しかしながら、加工時にも臭気を伴う著しい発泡が生じ、フィルムや成形品にすることができず、特性を評価することはできなかった。

例 8 (比較例)

D体の含有量が8%であり、PMMA換算の重量平均分子量が16万であるポリL乳酸樹脂を使用した以外は、例7と同様にしてホルムアルデヒド量が500ppmである樹脂組成物を得た。しかしながら、加工時にも臭気を伴う著しい発泡が生じ、フィルムや成形品にすることができず、特性を評価することはできなかった。

例 9 (実施例、比較実施例)

D体の含有量が2%であり、PMMA換算の重量平均分子量が17万であるポリL乳酸樹脂、190℃で測定したメルトインデックス値が27g/10分であり、融点が170℃であるポリアセタールコポリマー(東レ株式会社製アミラスS731)、表7に示した各種結晶化促進剤を、それぞれ表7に示した割合で混合し、40mm径の1軸押出機で、温度210℃、回転数50rpmの条件で熔融混練を行うことにより樹脂組成物を得た。

ここで使用した結晶化促進剤の内容は下記の通りである。

A-1: ポリエチレングリコール(片山化学社製、分子量2000)

A-2: ポリブチレンアジベート(三洋化成社製、分子量1000)

A-3: ネオペンチルグリコールジベンゾエート(三洋化成社製)

B-1: タルク(富士タルク社製、LMS300)

B-2 : 合成マイカ (コープケミカル社製 ME-100)

B-3 : ステアリン酸バリウム (片山化学社製)

得られた樹脂組成物について、ガラス転移温度 (T_g) 及びポリアセタール樹脂の降温時の結晶化温度 (T_c) を、DSC (セイコー電子社製) を用い、昇降温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定した結果を表 7 に併せて示す。なお、ポリアセタール樹脂単独の降温時の結晶化温度は 140°C であった。

また、得られたポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂を配合してなる樹脂組成物を粉砕して得られた粉体 1 g を、所定量の水中、 50°C で 6 時間攪拌し、ホルムアルデヒドを抽出した。これを 3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾン塩酸塩を主試薬に用い MBTH 比色法で定量した結果を表 7 に併せて示す。

また、得られた樹脂組成物を、シリンダー温度 210°C 、金型温度 90°C の条件で射出成形を行ない試験片を得た。得られた試験片について、ASTM 法 D 638 に準じて引張強度を、ASTM 法 D 648 に準じて熱変形温度 (荷重 0.45 MPa) を、それぞれ測定を行った。また、試験片を 140°C で 10 時間熱処理した後に、試験片の引張強度を測定し、試験片表面のブリードアウトの様子を目視で観察した。結果を表 7 に併せて示す。

表7

	実施例					比較実施例										
	9-1	9-2	9-3	9-4	9-5	9-6	9-7	9-1	9-2	9-3	9-4	9-5	9-6	9-7	9-8	9-9
ポリ乳酸	重量部	80	80	80	80	80	80	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリアセタール	重量部	20	20	20	20	20	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
可塑剤	種類	A-1	—	—	A-1	A-2	A-3	A-1	A-1	—	A-1	A-2	A-3	A-1	A-3	A-1
	重量部	3	—	—	3	3	3	—	3	—	3	3	3	3	3	3
結晶核剤	種類	—	B-1	B-2	B-1	B-1	B-3	—	—	B-1	B-1	B-1	B-1	B-3	B-1	B-3
	重量部	—	1	1	1	1	1	—	—	1	1	1	1	1	1	1
ガラス転移温度	℃	38	39	39	38	39	38	62	59	62	59	61	60	59	60	59
降溫結晶化温度	℃	124	125	125	124	125	124	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ホルムアルデヒド量	ppm	40	100	100	150	200	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
引張強度	MPa	53	59	61	53	55	54	65*	54*	65	55	54	55	58	55	58
熱変形温度	℃	66	73	75	135	85	82	55*	53*	57	64	59	59	61	59	61
ブリードアウト(熱処理後)	目視	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	なし	あり	あり	あり	あり	あり	あり
引張強度(熱処理後)	MPa	48	53	53	48	48	47	64*	処理時破壊	61	処理時破壊	32	29	処理時破壊	29	処理時破壊

* 金型温度90℃では試験片の変形が大きいため、金型温度60℃で成形

A-1 ポリエチレングリコール(片山化学製分子重2000)
 A-2 ポリブチレンジエーテル(三洋化成製分子重1000)
 A-3 ネオペンチルグリコールジベンゾエート(三洋化成製)
 B-1 タルク(富士タルク製LM300)
 B-2 合成マイカ(コープケミカル社製 ME-100)
 B-3 ステアリン酸バリウム(片山化学製)

表7の結果から明らかなように、ポリ乳酸樹脂、ポリアセタール樹脂、結晶化促進剤からなる樹脂組成物及び成形品は、優れた成形性、耐ブリードアウト性および耐熱性を有している。

例10（実施例、比較実施例）

D体の含有量が1.2%であり、PMMA換算の重量平均分子量が16万であるポリL乳酸樹脂（C-1）またはD体の含有量が1%であり、PMMA換算の重量平均分子量が20万であるポリL乳酸樹脂（C-2）、190℃で測定したメルトインデックス値が27g/10分であり融点が170℃であるポリアセタールコポリマー（東レ株式会社製アミラスS731）（D-1）または190℃で測定したメルトインデックス値が9g/10分であり融点が170℃であるポリアセタールコポリマー（東レ株式会社製アミラスS761）（D-2）、および下記に示した各種耐衝撃改良剤を、それぞれ表8に示した割合で混合し、30mm径の2軸押出機により、シリンダー温度210℃、回転数150rpmの条件で熔融混練を行い、樹脂組成物を得た。

なお、表8における耐衝撃改良剤の符号は、次の内容を示すものである。

E-1：エチレン／グリシジルメタクリレート共重合体（住友化学社製ボンドファーストE）

E-2：エチレン／エチルアクリレート共重合体（三井デュポンケミカル社製エバフレックスA709）

E-3：コアシェル型エラストマー（鐘淵化学社製カネエースM-511）

E-4：コアシェル型エラストマー（三菱レーヨン社製メタブレンKS0205）

得られた樹脂組成物について、ガラス転移温度（ T_g ）及びポリアセタール樹脂の降温時の結晶化温度（ T_c ）を、DSC（セイコー電子社製）を用い、昇降温速度20℃/分で測定した結果を表8に併せて示す。また、例9と同様に、ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂を含む樹脂組成物中のホルムアルデヒド量を測定した結果を表8に併せて示す。また、得られた樹脂組成物について、シリンダー温度210℃、金型温度40℃で射出成形を行った。このとき、成形時の

試験片の変形を目視で観察した。また、得られた試験片を用い、ASTM法D 638に準じて引張試験を、ASTM法D 256に準じてアイゾット衝撃試験を行った。さらに、試験片を80℃で1時間熱処理した場合の変形を目視で観察した。これらの結果を表8に併せて示す。

表8

	実施例							
		10-1	10-2	10-3	10-4	10-5	10-6	10-7
ポリ乳酸	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-2	C-2	C-2
	重量部	80	80	80	80	50	31	31
ポリアセタール	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-2	D-2	D-2
	重量部	20	20	20	20	50	69	69
衝撃改良剤	種類	E-1	E-2	E-3	E-4	E-3	E-3	E-4
	重量部	25	25	25	25	25	25	25
ガラス転移温度	℃	39	39	41	41	—	—	62
降溫結晶化温度	℃	125	125	130	125	133	135	135
ホルムアルデヒド量	ppm	150	200	100	150	50	100	100
成形時の変形	MPa	若干変形	若干変形	若干変形	若干変形	変形なし	変形なし	変形なし
引張強度	MPa	45	39	39	41	36	33	32
衝撃強度(ノッチ)	J/m	78	88	420	730	350	168	195
熱処理時の変形	目視	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし

E-1 エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体(住友化学製ボンドファーストE)
 E-2 エチレン/エチルアクリレート共重合体(三井デュポンケミカル製エバフレックスA709)
 E-3 コアシエル型エラストマー(鐘淵化学製カネエースM-511)
 E-4 コアシエル型エラストマー(三菱レイヨン製メタブレンKS0205)

差替え用紙(規則26)

比較実施例						
10-1	10-2	10-3	10-4	10-5	10-6	
C-1 100	C-1 100	C-1 100	—	—	—	—
—	—	—	D-1 100	D-2 100	D-2 100	—
—	E-1 25	E-2 25	—	—	E-3 25	—
39	62	62	—	—	—	—
—	—	—	140	138	138	—
—	—	—	—	—	—	—
変形なし	大きく変形*	大きく変形*	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし
65	47	41	62	60	30	—
28	54	60	70	74	120	—
大きく変形	大きく変形	大きく変形	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし

* 厚み方向に大きく反る。

表 8 の結果から明らかなように、ポリ乳酸樹脂、ポリアセタール樹脂、耐衝撃改良剤からなる樹脂組成物は、比較実施例に示したものよりも、高い衝撃強度を示しており、成形時や熱処理時の変形も少なく、優れた衝撃強度、成形性、機械特性および耐熱性を有している。

例 11 (実施例、比較実施例)

D 体の含有量が 1.2 % であり、PMMA 換算の重量平均分子量が 16 万であるポリ L 乳酸樹脂、190℃で測定したメルトインデックス値が 27 g/10 分であり、融点が 170℃であるポリアセタールコポリマー（東レ株式会社製アミラス S731）、および 230℃で測定したメルトインデックス値が 35 g/10 分であるポリメタクリル酸メチル樹脂（住友化学株式会社製スミベックス LG35）を表 9 に示した割合で混合し、40 mm 径の一軸押出機で、温度 210℃、回転数 50 rpm の条件で熔融混練を行うことにより、樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物のガラス転移温度（ T_g ）、ポリアセタール樹脂の降温時の結晶化温度（ T_c ）を、DSC を用い、昇降温速度 20℃/分の条件で測定した。これらの結果を表 9 に示す。また、例 9 と同様にして、ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂を含む樹脂組成物中のホルムアルデヒド量を測定した結果を表 9 に併せて示す。

また、得られた組成物を 200℃で 2 分間加熱後、プレスを行い、その後氷水中で冷却することにより、厚みが 100 μ m のフィルムを得て、このフィルムの透明性を目視で判断した。この結果を表 9 に併せて示す。

一方、得られた各樹脂組成物について、シリンダー温度 210℃、金型温度 40℃の条件で射出成形を行うことにより、引張試験片を得て、ASTM 法 D638 に準じて、引張試験を行った。また、引張試験片を 140℃、1 時間加熱したときの試験片の変形の度合いを目視で観察した。これらの結果を表 9 に示す。

表9

	実施例	比較実施例									
		11-1	11-2	11-3	11-4	11-5	11-1	11-2	11-3	11-4	11-5
ポリ乳酸	重量部	80	70	60	40	15	100	0	0	80	
ポリアセタール	重量部	10	10	20	30	70	0	100	0	0	
ポリメタクリル酸メチル	重量部	10	20	20	30	15	0	0	100	20	
ガラス転移温度	℃	62	65	不明確	不明確	不明確	65	不明確	105	68	
降溫時結晶化温度	℃	122	110	115	140	140	-	140	-	-	
フィルム透明性	目視	透明	透明	透明	不透明	不透明	透明	不透明	透明	透明	
ホルムアルデヒド量	ppm	100	100	100	50	50	-	-	-	-	
強度	MPa	69	73	72	64	62	68	60	65	65	
弾性率	GPa	2.5	2.6	2.7	2.5	2.4	2.4	2	2.4	2.4	
破断伸度	%	4	4	4	4	10	3	30	3	3	
加熱後の変形	目視	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	大きく変形*	変形なし	大きく変形*	変形あり	

* 幅方向に大きく反る。

表 9 の結果から明らかなように、ポリ乳酸樹脂、ポリアセタール樹脂、アクリル樹脂からなる樹脂組成物は、各々単独または 2 種組み合わせたものに比較して、優れた成形性、加工性、機械特性および耐熱性を有している。

例 12 (実施例、比較実施例)

D 体の含有量が 1.2 % であり、ヘキサフルオロイソプロパノールを溶媒に用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した PMMA 換算の重量平均分子量が 16 万であるポリ L 乳酸樹脂、ASTM 法 D 1238 に準じて 190℃ で測定したメルトインデックス値が 27 g/10 分であり融点が 170℃ であるポリアセタールコポリマー（東レ株式会社製 アミラス S731）および下記に示した各種熱可塑性ポリエステル樹脂を、それぞれ表 10 に示した割合で混合し、30 mm 径の 2 軸押出機により、シリンダー温度 210℃（ただし、熱可塑性ポリエステル樹脂としてポリブチレンテレフタレートを使用した場合は 230℃）、回転数 200 rpm の条件で熔融混練を行い、樹脂組成物を得た。

なお、表 10 における熱可塑性ポリエステルの符号は、次の内容を示すものである。

- F-1：ポリブチレンテレフタレート（東レ社製“トレコン”1401X31）
- F-2：ポリブチレンテレフタレート・ポリ（テトラメチレンオキシド）（東レデュポン社製“ハイトレル”4047）
- F-3：ポリブチレン（テレフタレート／アジペート）（BASF 社製“エコフレックス”）
- F-4：ポリブチレンサクシネート・カーボネート（三菱ガス化学社製“ユーベック”）
- F-5：ポリヒドロキシ酪酸（三菱ガス化学社製“バイオグリーン”）。

得られた樹脂組成物のガラス転移温度（ T_g ）及びポリアセタール樹脂の降温時の結晶化温度（ T_c ）を、DSC（セイコー電子社製）を用い、昇降温速度 20℃/分の条件で測定した。これらの結果を表 10 に示す。また、例 9 と同様にして、ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂を含む樹脂組成物中のホルムアルデヒド量を測定した。また、得られた樹脂組成物について、シリンダー温度 220

℃、金型温度 60℃で射出成形を行った。このとき、成形時の試験片の変形を目視で観察した。また、得られた試験片を用い、ASTM法 D 638 に準じて引張試験を行い、引張強度と引張弾性率を測定した。また、得られた試験片をアセトンに 7 日間含浸した後、引張強度を測定し引張強度保持率を求めた。また、試験片を熱風オーブン中、140℃で 1 時間処理した後の試験片の変形を目視で観察した。これらの結果を表 10 に併せて示す。

表10.

		実施例							
		12-1	12-2	12-3	12-4	12-5	12-6	12-7	12-8
ポリ乳酸樹脂	重量部	80	80	80	80	80	80	80	80
ポリアセタール樹脂	重量部	20	20	20	20	20	20	20	20
ポリエステル樹脂	種類	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-1	F-1	-
	重量部	20	20	20	20	20	60	3	-
ガラス転移温度	℃	40	41	39	39	38	40	39	39
降溫結晶化温度	℃	128	127	127	125	128	129	125	125
ホルムアルデヒド量	ppm	200	100	100	100	200	200	200	50
成形時の変形		変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形あり	変形あり
引張強度	MPa	62	51	45	48	59	53	62	64
引張弾性率	MPa	2680	2220	2150	2220	2700	2540	2570	2550
熱処理後の変形		変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし
引張強度保持率	%	80	69	70	62	60	82	45	41

F-1:ポリブチレンテトラレート(東レ社製"トレコン"1401X31)

F-2:ポリブチレンテトラレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール(東レデュポン社製"ハイトレル"4047)

F-3:ポリブチレン(テトラレート/アジペート)(BASF社製"エコフレックス")

F-4:ポリブチレンサクシネート・カーボネート(三菱ガス化学社製"ユーベック")

比較実施例						
12-1	12-2	12-3	12-4	12-5	12-6	
100	100	100	100	100	100	
—	—	—	—	—	—	
—	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	
—	20	20	20	20	20	
62	60	62	61	61	61	
—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	
大きく変形*	変形あり	大きく変形*	大きく変形*	変形あり	変形あり	
65	62	51	45	49	59	
2400	2450	2020	1930	2020	2510	
大きく変形**	変形あり	変形あり	変形あり	変形あり	変形あり	
25	35	25	33	25	28	

* 厚み方向に大きく反る。

** 幅方向に大きく反る。

差替え用紙(規則26)

表 10 の結果から明らかなように、ポリ乳酸樹脂、ポリアセタール樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂の 3 者を含有する本発明の樹脂組成物は、比較実施例に示したものよりも、高い耐薬品性を示しており、成形時や熱処理時の変形も少なく、弾性率も高く、優れた成形性、機械特性、耐熱性、耐薬品性を有している。

例 13（実施例、比較実施例）

D 体の含有量が 1.2 % であり、ヘキサフルオロイソプロパノールを溶媒に用いゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した PMMA 換算の重量平均分子量が 16 万であるポリ L 乳酸樹脂、ASTM 法 D 1238 に準じて 190℃ で測定したメルトインデックス値が 9 g / 10 分であり融点が 170℃ であるポリアセタールコポリマー（東レ株式会社製 アミラス S 761）および下記に示した各種熱可塑性ポリエステル樹脂を、それぞれ表 11 に示した割合で混合し、30 mm 径の 2 軸押出機により、シリンダー温度 220℃（ただし、熱可塑性ポリエステル樹脂として A-1 を使用した場合は 230℃）、回転数 150 rpm の条件で熔融混練を行い、樹脂組成物を得た。

なお、表 11 における熱可塑性ポリエステル樹脂の符号は、次の内容を示すものである。

F-1：ポリブチレンテレフタレート（東レ社製“トレコン”1401X31）

F-2：ポリブチレンテレフタレート・ポリ（テトラメチレンオキシド）（東レデュポン社製“ハイトレル”4047）。

得られた樹脂組成物について、ポリアセタール樹脂の降温時の結晶化温度（ T_c ）を、DSC を用い、昇降温速度 20℃/分 で測定した結果を表 11 に併せて示す。また、例 9 と同様にして、ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂を含む樹脂組成物中のホルムアルデヒド量を測定した。

また、得られた樹脂組成物について、シリンダー温度 220℃、金型温度 40℃ で射出成形を行った。このとき、成形時の試験片の変形を目視で観察した。また、得られた試験片を用い、ASTM 法 D 638 に準じて引張試験を行った。また、得られた全長 21 cm の引張試験片を図 2 に示すように 20 cm の治具に曲げながら装着し、これを 20 % の塩酸水溶液に含浸し、クラックが生成する時間

を測定した。図 2 は試験片を治具に装着した概念図であり、試験片 1 は治具 2 に曲げられて装着されている。

また、試験片を熱風オーブン中、140℃で1時間処理した後の試験片の変形を目視で観察した。結果を表 11 に併せて示す。

表11

		実施例						比較実施例			
		13-8	13-9	13-10	13-11	13-8	13-9	13-10	13-11	13-8	13-9
ポリ乳酸樹脂	重量部	20	20	20	20	—	—	—	—	—	—
ポリアセタール樹脂	重量部	80	80	80	80	100	100	100	100	100	100
ポリエステル樹脂	種類	F-1	F-2	F-1	F-1	—	—	—	—	F-1	F-2
	重量部	25	25	60	3	—	—	—	—	25	25
降温結晶化温度	℃	138	138	139	138	140	140	140	140	140	140
ホルムアルデヒド量	ppm	150	100	200	150	—	—	—	—	—	—
成形時の変形		変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし
引張強度	MPa	55	45	46	59	62	45	45	35	45	35
引張弾性率	MPa	2200	1570	2120	2150	1920	2050	2050	1350	2050	1350
クラック発生時間	分	90	140	100	70	60	30	30	50	30	50
熱処理後の変形		変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし

F-1:ポリブチレンテレフタレート(東レ社製"トレコン"1401X31)

F-2:ポリブチレンテレフタレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール(東レデュポン社製"ハイトレル"4047)

表 1 1 の結果から明らかなように、ポリアセタール樹脂、ポリ乳酸樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂の 3 者を含有する本発明の樹脂組成物は、比較実施例に示したものよりも、高い耐薬品性、機械特性を示している。

例 1 4 (実施例、比較実施例)

D 体の含有量が 1.8 % であり、溶媒としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した PMMA 換算の重量平均分子量が 18 万であるポリ L 乳酸樹脂、ASTMD 1238 法に準じて 190℃ で測定したメルトインデックス値が 27 g / 10 分であり融点が 170℃ であるポリアセタールコポリマー（東レ株式会社製アミラス S731）、下記に示した各種ポリアミド樹脂、層状珪酸塩、耐衝撃性改良剤を、それぞれ表 1 2 に示した割合で混合し、30 mm 径の 2 軸押出機により、シリンダー温度 220℃（ナイロン 6 を用いた場合のみ 230℃）、回転数 150 rpm の条件で熔融混練を行い、樹脂組成物を得た。

なお、表 1 2 におけるポリアミド樹脂（G-1～3）、層状珪酸塩（H-1～2）及び耐衝撃性改良剤（E-1）の符号は、次の内容を示すものである。

G-1：ナイロン 6（東レ社製“アミラン”CM1001）

G-2：ナイロン 11（東レ社製“リルサン”BMN）

G-3：ナイロン 12（東レ社製“リルサン”AMN）

H-1：12-アミノドデカン酸塩酸塩で交換されたモンモリロナイト

H-2：膨潤性合成雲母（コープケミカル社製 ME-100）

E-1：エチレン／グリシジルメタクリレート共重合体（住友化学社製“ボンドファースト”E）

なお、H-1 の 12-アミノドデカン酸塩酸塩で交換されたモンモリロナイトは、Na 型モンモリロナイト（クニミネ工業社製クニピア F、陽イオン交換容量 120 m 当量 / 100 g）100 g を温水 10 リットルに攪拌分散し、ここに 12-アミノドデカン酸塩酸塩 30.2 g（陽イオン交換容量と等量）を溶解させた温水 2 L を添加して 1 時間攪拌し、生じた沈殿の濾別、温水洗浄を 3 回行い、得られた固体を 80℃ で真空乾燥することで得た。

得られた樹脂組成物について、DSC（セイコー電子社製）を用い、ガラス転移温度（ T_g ）及びポリアセタール樹脂の降温時の結晶化温度（ T_c ）を、昇降温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定し、得られたポリ乳酸由来のガラス転移温度、ポリアセタール樹脂由来の降温時の結晶化温度を表 12 に併せて示す。また、例 9 と同様にして、ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂を含む樹脂組成物中のホルムアルデヒド量を測定した。

また、得られた樹脂組成物について、シリンダー温度 220°C 、金型温度 60°C で射出成形を行った。このとき、成形時の試験片の変形を目視で観察した。得られた試験片を用い、ASTM 法 D 790 に準じて曲げ試験を、ASTM 法 D 256 に準じてアイゾット衝撃試験（アンノッチ）を行った。また、得られた試験片を熱風オーブン中 140°C 、1 時間熱処理を行い、試験片の変形を目視で観察した。これらの結果を表 12 に併せて示す。

表12

		実施例							
		14-1	14-2	14-3	14-4	14-5	14-6	14-7	14-8
ポリ乳酸樹脂	重量部	80	80	80	80	80	80	80	80
ポリアセタール樹脂	重量部	20	20	20	20	20	20	20	20
ポリアミド樹脂	種類	G-1	G-2	G-3	G-3	G-3	G-1	G-1	G-1
	重量部	25	25	25	60	3	25	25	25
層状珪酸塩	種類	—	—	—	—	—	H-1	H-2	H-1
	重量部	—	—	—	—	—	3	3	3
耐衝撃改良剤	種類	—	—	—	—	—	—	—	E-1
	重量部	—	—	—	—	—	—	—	14
ガラス転移温度	℃	39	38	40	40	39	39	38	39
降溫結晶化温度	℃	128	127	127	127	125	130	130	131
ホルムアルデヒド量	ppm	100	50	50	50	100	200	200	200
成形時の変形		変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形あり*	変形なし	変形なし	変形なし
曲げ弾性率	MPa	3810	3520	3530	3200	3900	4470	4350	3450
衝撃強度	kJ/m ²	28	38	45	31	17	25	23	45
熱処理後の変形		変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし

G-1: ナイロン6(東レ社製“アミラン”CM1001)

G-2: ナイロン11(東レ社製“リルサン”BMN)

G-3: ナイロン12(東レ社製“リルサン”AMN)

H-1: 12-アミドパドカン酸塩酸塩で交換されたモンモリロナイト

H-2: 膨潤性合成雲母(コープケミカル社製ME-100)

E-1: エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体(住友化学社製“ポンドフアースト”E)

比較実施例								
14-1	14-2	14-3	14-4	14-5	14-6	14-7		
100	100	100	100	100	100	100		
—	—	—	—	—	—	—		
—	G-1 25	G-2 25	G-3 25	—	—	—		
—	—	—	—	H-1 3	H-2 3	—		
—	—	—	—	—	—	E-1 10		
62	60	61	61	62	62	62		
—	—	—	—	—	—	—		
—	—	—	—	—	—	—		
大きく変形*	変形あり*	大きく変形*	大きく変形*	大きく変形*	大きく変形*	大きく変形*		
3800	3540	3240	3250	3950	3930	2970		
15	18	22	24	12	11	45		
大きく変形**	変形なし	変形あり**	変形あり**	変形あり**	変形あり**	変形あり**		

* 試験片の厚み方向に反る

** 試験片の幅方向に反る

差替え用紙(規則26)

表 1 2 の結果から明らかなように、ポリ乳酸樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアミド樹脂の 3 者を含有する本発明の樹脂組成物は、比較実施例に示したものよりも、高い靱性を示しており、成形時や熱処理時の変形も少なく、優れた成形性、機械特性、耐熱性、靱性を有している。また、層状珪酸塩を使用した場合には、さらに機械強度が向上し、耐衝撃性改良剤を使用した場合には、高い機械特性と靱性を有していることがわかる。

例 1 5 (実施例、比較実施例)

D 体の含有量が 1.8 % であり、溶媒としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した PMMA 換算の重量平均分子量が 18 万であるポリ L 乳酸樹脂、ASTMD 1238 法に準じて 190℃ で測定したメルトインデックス値が 9 g / 10 分であり融点が 170℃ であるポリアセタールコポリマー（東レ株式会社製アミラス S761）、タルク（富士タルク製 LMS100）、下記に示した各種ポリアミド樹脂を、それぞれ表 1 3 に示した割合で混合し、30 mm 径の 2 軸押出機により、シリンダー温度 210℃（ナイロン 6 を用いた場合は 230℃）、回転数 150 rpm の条件で熔融混練を行い、樹脂組成物を得た。

なお、表 1 3 におけるポリアミド樹脂の符号は、次の内容を示すものである。

G-1：ナイロン 6（東レ社製“アミラン” CM1001）

G-3：ナイロン 12（東レ社製“リルサン” AMN）

得られた樹脂組成物について、シリンダー温度 220℃、金型温度 60℃ で射出成形を行った。このとき、成形時の試験片の変形を目視で観察した。次に、ASTM 法 D790 に準じて曲げ試験を行い、JIS 法 K7218 に準じて平均摩擦係数を測定した。また、得られた試験片を熱風オーブン中 140℃、1 時間熱処理を行い、試験片の変形を目視で観察した。これらの結果を表 1 3 に併せて示す。

表13

	実施例					比較実施例				
	15-9	15-10	15-11	15-12	15-9	15-10	15-11	15-12	15-9	15-10
ポリ乳酸樹脂	重量部 10	10	10	10	10	—	—	—	—	—
ポリアセタール樹脂	重量部 90	90	90	90	90	100	100	100	100	100
ポリアミド樹脂	種類 G-1	G-3	G-3	G-3	G-3	—	—	—	—	G-1
	重量部 10	10	60	3	10	—	—	—	—	10
タルク	重量部 27	27	40	26	25	27	27	27	25	27
成形時の変形	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし
曲げ弾性率	MPa 5120	5050	4350	4810	4550	4830	4680	4680	4550	4830
摩擦係数	0.38	0.36	0.43	0.55	0.58	0.48	0.47	0.47	0.58	0.48
熱処理後の変形	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし

G-1:ナイロン6(東レ社製“アミラン”CM1001)
G-3:ナイロン12(東レ社製“リルサン”AMN)

表13

		実施例					比較実施例				
		15-9	15-10	15-11	15-12	15-9	15-10	15-11	15-12	15-9	15-10
ポリ乳酸樹脂	重量部	10	10	10	10	—	—	—	—	—	—
ポリアセタール樹脂	重量部	90	90	90	90	100	100	100	100	100	100
ポリアミド樹脂	種類	G-1	G-3	G-3	G-3	—	G-1	G-3	G-3	—	G-3
	重量部	10	10	60	3	—	10	10	10	—	10
タルク	重量部	27	27	40	26	25	27	27	27	25	27
成形時の変形		変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし
曲げ弾性率	MPa	5120	5050	4350	4810	4550	4830	4350	4810	4550	4680
摩擦係数		0.38	0.36	0.43	0.55	0.58	0.48	0.43	0.55	0.58	0.47
熱処理後の変形		変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし

G-1: ナイロン6(東レ社製“アミラン”CM1001)

G-3: ナイロン12(東レ社製“リルサン”AMN)

表 1 3 の結果から明らかなように、ポリ乳酸樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアミド樹脂の 3 者を含有する本発明の樹脂組成物は、比較実施例に示したものよりも、高い剛性を有しており、また摩擦特性に優れていることがわかる。

例 1 6 (実施例、比較実施例)

D 体の含有量が 2 % であり、PMMA 換算の重量平均分子量が 1 7 万であるポリ L 乳酸樹脂、1 9 0 °C で測定したメルトインデックス値が 2 7 g / 1 0 分であり融点が 1 7 0 °C であるポリアセタールコポリマー (東レ株式会社製アミラス S 7 3 1)、および表 1 4 に示した各種強化材を、表 1 4 に示した割合で混合し、3 0 mm 径の 2 軸押出機で、温度 2 1 0 °C、回転数 1 5 0 r p m の条件で熔融混練を行い、樹脂組成物を得た。

なお、表 1 4 における強化材の符号は、次の内容を示すものである。

- I - 1 : ガラス繊維 (日東紡績社製、3 J 9 4 8)
- I - 2 : ワラステナイト (P a r t e k 社製、ウィックロール)
- I - 3 : ホウ酸アルミニウムウイスキー (四国化成社製、アルボレックス)
- I - 4 : チタン酸カリウムウイスキー (大塚化学社製ティスモ)
- I - 5 : マイカ (山口雲母工業所社製、2 1 P U)

得られた樹脂組成物について、ガラス転移温度 (T g) 及びポリアセタール樹脂の降温時の結晶化温度 (T c) を、D S C (セイコー電子社製) を用い、昇降温速度 2 0 °C / 分で測定した結果を表 1 4 に併せて示す。また、例 9 と同様にして、ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂を含む樹脂組成物中のホルムアルデヒド量を測定した。

また、得られた樹脂組成物をシリンダー温度 2 1 0 °C、金型温度 9 0 °C (一部 4 0 °C) で射出成形を行うことにより引張試験片を得た。この成形時の引張試験片の変形を目視で観察した。

さらに、上記で得られた引張試験片を用い、A S T M 法 D 6 3 8 に準じて引張試験を、A S T M 法 D 2 5 6 に準じてアイソッド衝撃試験を、A S T M 法 D 6 4 8 に準じて熱変形温度 (荷重 1 . 8 2 M P a) の測定を行った。また、上記引張試験片を 1 4 0 °C で 1 時間熱処理した場合に試験片がさらに変形するか否かを目

視で観測した。これらの結果を表 1 4 に併せて示す。

表14

		実施例							
		16-1	16-2	16-3	16-4	16-5	16-6	16-7	16-8
ポリ乳酸	質量部	80	80	80	80	80	75	50	25
ポリアセタール	質量部	20	20	20	20	20	25	50	75
強化剤	種類	I-1	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-1	I-1
	質量部	17.6	17.6	17.6	17.6	17.6	25	17.6	17.6
ガラス転移温度	℃	39	39	39	39	39	34	-	-
降溫結晶化温度	℃	125	125	125	125	125	127	133	138
ホルムアルデヒド量	ppm	150	200	200	200	100	200	50	100
金型温度	℃	90	40	90	90	90	90	40	40
成形時の変形	目視	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし
引張強度	MPa	93	95	56	68	65	63	92	90
衝撃強度(ノッチ)	J/m	67	68	25	32	31	33	65	65
熱変形温度	℃	156	63	83	86	86	70	159	160
熱処理時の変形	目視	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし

I-1 ガラス繊維(日東紡績社3J948)

I-2 ワラステナイト(Partek社製ウィックロール10)

I-3 ホウ酸アルミニウムウイスカー(四国化成株式会社製アルボレックス)

I-4 チタン酸カリウムウイスカー(大塚化学株式会社製ティスモ)

I-5 マイカ(山口雲母工業所製21PU)

比較実施例									
16-1	16-2	16-3	16-4	16-5	16-6	16-7	16-8	16-9	
100	100	100	100	100	100	100	100	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	100	
—	—	I-1	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-1	
—	—	17.6	17.6	17.6	17.6	17.6	25	17.6	
62	62	62	62	62	62	62	62	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	140	
—	—	—	—	—	—	—	—	140	
90	40	90	40	90	90	90	90	40	
大きく曲がる	変形なし	突出ピン部変形	変形なし	突出ピン部変形	突出ピン部変形	突出ピン部変形	突出ピン部変形	変形なし	
—*	65	90	88	55	67	64	64	75	
—*	30	65	60	27	33	30	30	45	
—*	54	73	58	65	65	64	56	155	
—	ねじれる	そり変形あり	そり変形大きい	そり変形あり	そり変形あり	そり変形あり	そり変形あり	変形なし	

* 試験片の変形が大きいため未測定

表 1 4 の結果から、ポリ乳酸樹脂、ポリアセタール樹脂および強化材を含有する樹脂組成物は、耐熱性、機械特性に優れていることがわかる。

例 1 7 (実施例、比較実施例)

D 体の含有量が 2 % であり、PMMA 換算の重量平均分子量が 1 7 万であるポリ L 乳酸樹脂、1 9 0 °C で測定したメルトインデックス値が 2 7 g / 1 0 分であり融点が 1 7 0 °C であるポリアセタールコポリマー（東レ株式会社製アミラス S 7 3 1）、および表 1 5 に示した各種安定剤を、表 1 5 に示した割合で混合し、3 0 mm 径の 2 軸押出機で、温度 2 1 0 °C、回転数 1 5 0 r p m の条件で熔融混練を行い、樹脂組成物を得た。

なお、表 1 5 における安定剤の符号は、次の内容を示すものである。

J-1: トリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] (チバガイギ社製イルガノックス 2 4 5)

J-2: テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) 4, 4'-ビフェニレンホスフォナイト (サンド社製サンドスタブ P-E P Q)

J-3: ペンタエリスリトール-テトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート) (旭電化社製 AO-4 1 2 S)

J-4: メラミン (東京化成工業社製)

J-5: ベンゾグアナミン (東京化成工業社製)

得られた樹脂組成物のガラス転移温度 (T_g) 及び組成物中のポリアセタール樹脂の降温時の結晶化温度 (T_c) を、DSC (セイコー電子社製) を用い、昇降温速度 2 0 °C / 分で測定した。なお、使用したポリアセタール単独の降温時の結晶化温度は 1 4 0 °C であった。また、例 9 と同様にして、ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂を含む樹脂組成物中のホルムアルデヒド量を測定した。

また、得られた樹脂組成物をシリンダー温度 2 1 0 °C、金型温度 6 0 °C で射出成形を行うことにより引張試験片を得た。この成形時の引張試験片の変形を目視で観察した。

さらに、上記で得られた引張試験片を用い、ASTM 法 D 6 3 8 に準じて引張

試験を行った。また、上記引張試験片を120℃の熱風オーブン中で200時間熱処理した後の試験片の引張試験を行い、強度保持率を求めた。これらの結果を表15に併せて示す。

表15

表 15

		実施例					比較実施例				
		17-1	17-2	17-3	17-4	17-5	17-1	17-2	17-3	17-4	
ポリ乳酸	重量部	80	80	80	80	80	100	100	100	100	
	重量部	20	20	20	20	20	—	—	—	—	
ポリアセタール 安定剤1	種類	J-1	J-2	J-3	J-1	J-2	—	J-1	J-2	J-3	
	重量部	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	—	0.3	0.3	0.3	
安定剤2	種類	—	—	—	J-4	J-5	—	—	—	—	
	重量部	—	—	—	0.1	0.1	—	—	—	—	
ガラス転移温度		39	39	39	39	39	62	62	62	62	
降溫結晶化温度		125	125	125	125	125	—	—	—	—	
ホルムアルデヒド量 試験片の変形	ppm	50	50	50	10	20	—	—	—	—	
		変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	大きく変形*	大きく変形*	大きく変形*	大きく変形*	
引張強度		64	63	65	63	62	68	65	64	65	
引張弾性率		2610	2620	2590	2580	2650	2380	2450	2430	2430	
引張強度保持率		51	48	35	60	55	10	23	19	16	

1-1. トリエチレンテレフタレート(3-4-5-6-7-8-9-10-11-12-13-14-15-16-17-18-19-20-21-22-23-24-25-26-27-28-29-30-31-32-33-34-35-36-37-38-39-40-41-42-43-44-45-46-47-48-49-50-51-52-53-54-55-56-57-58-59-60-61-62-63-64-65-66-67-68-69-70-71-72-73-74-75-76-77-78-79-80-81-82-83-84-85-86-87-88-89-90-91-92-93-94-95-96-97-98-99-100)
* 厚み方向に大きく反る

* 厚み方向に大きく戻る。

J-1: トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

J-2: テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)4,4'-ビフェニレンホスホナイト

J-3: ペンタエリスリトール-テトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)

J-4: メラミン

J-5: ベンジグアナミン

表 15 の結果から、ポリ乳酸樹脂、ポリアセタール樹脂、安定剤からなる樹脂組成物は、ポリ乳酸樹脂単独、ポリ乳酸に安定剤のみを添加したものに比較して、優れた長期耐熱性を示しており、また、成形性、機械特性にも優れることがわかる。

例 18 (実施例、比較実施例)

D 体の含有量が 2 % であり、PMMA 換算の重量平均分子量が 17 万であるポリ L 乳酸樹脂、190℃で測定したメルトインデックス値が 9 g / 10 分であり融点が 170℃であるポリアセタールコポリマー（東レ株式会社製アミラス S 761）、および表 16 に示した各種安定剤を、表 16 に示した割合で混合し、30 mm 径の 2 軸押出機で、温度 200℃、回転数 150 rpm の条件で熔融混練を行い、樹脂組成物を得た。

なお、表 16 における安定剤の符号は、次の内容を示すものである。

J-6 : 2 - (2' - ヒドロキシ - 3' , 5' - ジ - *tert* - ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール (チバガイギ社製チヌビン 320)

J-7 : ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - セバケート (チバガイギ社製チヌビン 770)

得られた樹脂組成物の組成物中のポリアセタール樹脂の降温時の結晶化温度 (T_c) を、DSC (セイコー電子社製) を用い、昇降温速度 20℃ / 分で測定した。なお、使用したポリアセタール単独の降温時の結晶化温度は 139℃であった。また、例 9 と同様にして、ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂を含む樹脂組成物中のホルムアルデヒド量を測定した。

また、得られた樹脂組成物をシリンダー温度 200℃、金型温度 80℃で射出成形を行うことにより引張試験片を得た。さらに、上記で得られた引張試験片を用い、ASTM 法 D 638 に準じて引張試験を行った。また、上記引張試験片をキセノンウェザーメーター、83℃のフェード条件で 1000 時間耐候試験を実施した。その後の試験片の引張伸度を測定し、伸度保持率を求めた。また、試験片の表面状態 (クラックの有無や色調変化) を光学顕微鏡で観察し 3 段階で評価した (数字が大きいほど表面性が良好、3 : クラックがほとんどなく、色調変化

も小さい、2 : クラックが見られ、黄変している、1 : クラックが多くあり、黄変が著しい)。これらの結果を表 1 6 に併せて示す。

表16

		実施例		比較実施例		
		18-6	18-7	18-6	18-7	18-8
ポリ乳酸	重量部	20	20	—	—	—
ポリアセタール	重量部	80	80	100	100	100
安定剤	種類	J-6	J-7	—	J-6	J-7
	重量部	0.3	0.3	—	0.3	0.3
降溫結晶化温度	℃	137	137	139	137	137
ホルムアルデヒド量	ppm	100	100	—	—	—
試験片の変形		変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし
引張強度	MPa	60	59	62	62	62
引張弾性率	MPa	2250	2210	1920	1990	1980
引張伸度	MPa	45	38	49	45	42
引張伸度保持率	%	70	65	10	47	45
表面状態		3	3	1	2	2

J-6: 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチル-5'-メチル-フェニル)ベンゾトリアゾール

J-7: ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケート

表 16 の結果から、本発明の樹脂組成物は、従来のポリアセタール樹脂に比べて耐候性や機械特性に優れていることがわかる。

例 19 (実施例、比較実施例)

D 体の含有量が 2 % であり、溶媒にヘキサフルオロイソプロパノールを用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した PMMA 換算の重量平均分子量が 17 万であるポリ L 乳酸樹脂、ASTMD 1238 法に準じて 190℃ で測定したメルトインデックス値が 27 g/10 分であり融点が 170℃ であるポリアセタールコポリマー（東レ株式会社製アミラス S731）、および表 17 に示した各種離型剤を、表 17 に示した割合で混合し、30 mm 径の 2 軸押出機で、温度 210℃、回転数 150 rpm の条件で熔融混練を行い、樹脂組成物を得た。

なお、表 17 における離型剤の符号は、次の内容を示すものである。

K-1：モンタン酸エステル（クラリアント社製“リコワックス”E）

K-2：モンタン酸部分鹼化エステル（クラリアント社製“リコワックス”OP）

K-3：酸化タイプポリエチレンワックス（三井化学製“ハイワックス”320P）

K-4：エルカ酸アミド（日本油脂社製“アルフロー”P10）

K-5：エチレンビスステアリルアミド（日本油脂社製“アルフロー”H-50T）

得られた樹脂組成物のガラス転移温度（ T_g ）及び組成物中のポリアセタール樹脂の降温時の結晶化温度（ T_c ）を、DSC（セイコー電子社製）を用い、昇降温速度 20℃/分で測定した。なお、使用したポリアセタール単独の降温時の結晶化温度は 140℃であった。また、例 9 と同様にして、ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂を含む樹脂組成物中のホルムアルデヒド量を測定した。

また、得られた樹脂組成物をシリンダー温度 210℃、金型温度 60℃で射出成形により ASTM 1 号の引張試験片を成形した。このとき、成形品やスプルーが金型に残らずに何回連続で成形できるかを求め、成形性を評価した。

さらに、上記で得られた引張試験片を用い、ASTM法D638に準じて引張試験を行った。また、上記で得られた引張試験片を用い、JIS K5401に準拠して鉛筆硬度を測定した。また、上記引張試験片を140℃の熱風オーブン中で1時間熱処理した後の試験片の変形を目視で観察した。これらの結果を表17に併せて示す。

表17

		実施例							
		19-1	19-2	19-3	19-4	19-5	19-6	19-7	19-8
ポリ乳酸	重量部	80	80	80	80	80	80	80	55
	重量部	20	20	20	20	20	20	20	45
離型剤	種類	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-2	K-2	K-2
	重量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.02	2	0.2
ガラス転移温度		℃	39	39	39	39	39	38	不明確
降溫結晶化温度		℃	125	125	125	125	125	127	133
ホルムアルデヒド量		ppm	50	50	50	50	50	150	50
連続成形回数			>100	>100	88	>100	45	70	85
引張弾性率		MPa	2610	2620	2630	2620	2580	2480	2450
表面硬度			H	H	H	H	B	H	H
熱処理後の変形			変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし

K-1:モンタン酸エステル(クラリアント社“リコワックス”E)

K-2:モンタン酸部分酸化エステル(クラリアント社“リコワックス”OP)

K-3:酸化タイプポリエチレンワックス(三井化学社製“ハイワックス”320P)

K-4:エルカ酸アミド(日本油脂社製“アルフロー”P10)

K-5:エチレンビスステアリアルアミド(日本油脂社製“アルフロー”H-50T)

比較実施例						
19-1	19-2	19-3	19-4	19-5	19-6	
100	100	100	100	100	100	
—	—	—	—	—	—	
—	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	
—	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
62	62	62	62	62	62	
—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	
1	4	4	3	3	3	
2380	2410	2400	2430	2400	2410	
2B	2B	2B	2B	2B	2B	
大きく変形*	大きく変形*	大きく変形*	大きく変形*	大きく変形*	大きく変形*	

* 試験片の幅方向に戻る

表 17 の結果から、ポリ乳酸樹脂、ポリアセタール樹脂、離型剤からなる樹脂組成物は、ポリ乳酸樹脂単独、ポリ乳酸樹脂に離型剤のみを添加したものに比較して、優れた成形性を示しており、また、硬度、機械特性、耐熱性にも優れることがわかる。

例 20（実施例、比較実施例）

D 体の含有量が 1.2% であり、ヘキサフルオロイソプロパオールを溶媒に、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した PMMA 換算の重量平均分子量が 16 万であるポリ L 乳酸樹脂、ASTMD 1238 法に従い 190℃ で測定したメルトインデックス値が 27 g/10 分であり融点が 170℃ であるポリアセタールコポリマー（東レ株式会社製アミラス S731）および表 18 に示した各種カルボキシル基反応性末端封鎖剤、反応触媒を、それぞれ表 18 に示した割合で混合し、30 mm 径の 2 軸押出機により、シリンダー温度 210℃、回転数 150 rpm の条件で熔融混練を行い、樹脂組成物を得た。

なお、表 18 におけるカルボキシル基反応性末端封鎖剤の符号は、次の内容を示すものである。

L-1：グリシジルエーテル化合物（ジャバンエポキシレジン社製エピコート 819）

L-2：パーサティック酸グリシジルエステル（ジャバンエポキシレジン社製カージュラ E）

L-3：ビス（2,6-ジイソプロピルフェニル）カルボジイミド（ラシッヒ社製スタビライザー 7000）

L-4：2,2'-m-フェニレンビス（2-オキサゾリン）（武田薬品社製）

M-1：ステアリン酸ナトリウム（片山化学社製）

M-2：トリフェニルホスフィン（片山化学社製）

得られた樹脂組成物について、ガラス転移温度（ T_g ）及び組成物中のポリアセタール樹脂の降温時の結晶化温度（ T_c ）を、DSC（セイコー電子社製）を用い、昇降温速度 20℃/分で測定した結果を表 18 に併せて示す。なお、用い

THIS PAGE BLANK (USPTO)

たポリアセタール樹脂単独の T_c は 140°C であった。

また、得られた樹脂組成物について、シリンダー温度 210°C 、金型温度 60°C で射出成形を行った。このとき、成形時の試験片の変形を目視で観察した。また、得られた試験片を用い、ASTM法D638に準じて引張試験を行い引張強度を測定した。さらに、試験片を温度 60°C 、湿度95%の条件で200時間湿熱処理した後、試験片の変形を目視で観察するとともに、引張強度を測定し、引張強度保持率を導出した。これらの結果を表18に併せて示す。

表18

		実施例						
		20-1	20-2	20-3	20-4	20-5	20-6	20-7
ポリ乳酸	重量部	80	80	80	80	80	80	20
ポリアセタール	重量部	20	20	20	20	20	20	80
末端封鎖剤	種類	L-1	L-2	L-3	L-4	L-1	L-1	L-2
	重量部	0.8	0.5	0.5	0.5	0.8	0.8	0.5
反応触媒	種類	—	—	—	—	B-1	B-2	—
	重量部	—	—	—	—	0.05	0.05	—
ガラス転移温度	℃	39	39	39	39	39	39	—
降溫結晶化温度	℃	125	125	125	125	125	125	139
成形時の変形		変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし
引張弾性率	MPa	2670	2650	2630	2650	2690	2630	2270
湿熱処理後の変形		変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし
引張強度保持率	%	55	62	60	58	64	61	89

L-1: ビスフェノールA型グリジジルエーテル(ジャパンエポキシレジン社製エポコート819)

L-2: パーサティック酸グリジジルエステル(ジャパンエポキシレジン社製カーボラエ)

L-3: ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)カルボジイミド(ラシット社製スタビライザー7000)

L-4: 2,2'-m-フェニレンビス(2-オキサゾリン)(武田薬品社製)

M-1: ステアリン酸ナトリウム(片山化学社製)

M-2: トリフェニルホスフィン(片山化学社製)

比較実施例						
20-1	20-2	20-3	20-4	20-5	20-6	
100	100	100	100	100	—	—
—	—	—	—	—	100	100
—	L-1	L-2	L-3	L-4	—	—
—	0.8	0.5	0.5	0.5	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
62	62	62	62	62	—	—
—	—	—	—	—	140	140
大きく変形*	大きく変形*	大きく変形*	大きく変形*	大きく変形*	変形なし	変形なし
2400	2370	2380	2380	2360	1950	1950
変形あり**	変形あり**	変形あり**	変形あり**	変形あり**	変形なし	変形なし
15	35	41	41	36	91	91

*:試験片の厚み方向に大きく反る

**:試験片の幅方向に反る

差 替 え 用 紙 (規則26)

表 18 の結果から明らかなように、本発明のポリ乳酸樹脂、ポリアセタール樹脂、カルボキシ基反応性末端封鎖剤を熔融混練してなる樹脂組成物は、比較実施例に示した、ポリ乳酸樹脂にカルボキシ基反応性末端封鎖剤のみを熔融混練したものやポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂のみを熔融混練したものよりも、高い加水分解特性を示しており、また、成形時や湿熱処理時の変形も少なく、優れた成形性、機械特性、耐熱性、耐加水分解性を有している。

例 21（実施例、比較実施例）

D 体の含有量が 2 % であり、溶媒としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定による PMMA 換算の重量平均分子量が表 19 に示した値であるポリ L 乳酸樹脂、L 体の含有量が 1.5 % であり、PMMA 換算の重量平均分子量が表 19 に示した値であるポリ D 乳酸樹脂、ASTMD 1238 法に従い 190℃ で測定したメルトインデックス値が 27 g / 10 分であり融点が 170℃ であるポリアセタールコポリマー（東レ株式会社製アミラス S731）、結晶核剤としてタルク（富士タルク社製 LMS300）を表 19 に示した割合で混合し、20 mm 径の 1 軸押出機で、温度 220℃、回転数 50 rpm の条件で熔融混練を行い、樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物のガラス転移温度、融解温度、降温時のポリアセタール樹脂の結晶化温度、降温時の結晶化開始温度を DSC（パーキンエルマー社製）を用いて昇降温速度 20℃ / 分で測定した。なお、使用したポリアセタール単独の降温時の結晶化温度は 140℃ であった。本実施例においては、ガラス転移温度と降温時のポリアセタール樹脂の結晶化温度の低下は相溶性化していることを意味し、降温時の結晶化開始温度の上昇は、結晶化速度の向上を意味する。

また、得られた樹脂組成物を、温度 230℃ でプレスを行うことにより、厚さ 2 mm のシートを作成した。得られたシートから幅 1 cm、長さ 10 cm の短冊状シートを切り出し、このシートを 160℃ の熱風オーブン中で 30 分間熱処理し、シートの変形の状態を目視で観測した。これらの結果を表 19 に併せて示す。

表19

		実施例						比較実施例					
		21-1	21-2	21-3	21-4	21-5	21-6	21-1	21-2	21-3	21-4	21-5	21-6
ポリ乳酸	分子量	20万	13万	5万	20万	20万	20万	13万	13万	13万	13万	13万	13万
	重量部	40	40	40	39	60	15	100	50	98	—	—	—
ポリD乳酸	分子量	5万	13万	20万	5万	5万	5万	—	13万	—	—	—	—
	重量部	40	40	40	39	20	15	—	50	—	—	—	—
ポリアセタール	重量部	20	20	20	20	20	70	—	—	—	—	—	100
結晶核剤	重量部	—	—	—	2	—	—	—	—	2	—	—	—
ガラス転移温度	℃	45	48	45	48	45	不明瞭	62	62	63	不明瞭	不明瞭	不明瞭
融解温度	℃	161, 234	162, 225	162, 233	164, 231	162, 220*	169, 225	171	168, 225*	171	170	170	170
降溫結晶化開始温度	℃	162	155	164	170	155	154	検出されず	検出されず	110	145	145	145
降溫結晶化温度	℃	127	125	127	133	125	139	検出されず	検出されず	95	140	140	140
融解後の変形		変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	大きく変形	大きく変形	大きく変形	変形あり	変形あり	変形あり

*:融解ピークとしては小さい

実施例で記載した本発明の組成物では、ガラス転移温度の低下及びポリアセタールの降温結晶化温度の低下から、ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂が相溶性であることがわかる。また、比較例に比べて結晶化開始温度が高くなっており、結晶化特性に優れていることがわかる。また、熱処理時の変形なく、耐熱性に優れていることもわかる。

なお、表 19 において、ポリ L 乳酸樹脂とポリ D 乳酸樹脂の両方を用い、ステレオコンプレックスを形成した場合には、融解温度が高くなるので、220℃以上の融解温度を示している。融解温度が二つ記載されているものの中で、実施例 21-1～21-4、21-6 は低温側がポリアセタール樹脂の融解温度、高温側がポリ乳酸樹脂の融解温度を示しており、ポリ乳酸樹脂がステレオコンプレックスを形成し、かつポリアセタール樹脂を含有することで、結晶化速度や耐熱性が大きく改善されたと考えられる。また、実施例 21-5 では、高い方の融点はポリ乳酸樹脂の融解温度であるが融解ピークは小さくステレオコンプレックスの形成量は少ないものの、ポリアセタール樹脂を含有することで優れた特性を示している。

これらの結果から、本発明の樹脂組成物は、結晶化特性、耐熱性に優れていることがわかる。

例 22（実施例、比較実施例）

D 体の含有量が 1.2% であり、ヘキサフルオロイソプロパノールを溶媒に用いゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した PMMA 換算の重量平均分子量が 16 万であるポリ L 乳酸樹脂、ASTM 法 D1238 に準じて 190℃ で測定したメルトインデックス値が 27 g/10 分であり融点が 170℃ であるポリアセタールコポリマー（東レ株式会社製アミラス S731）および下記に示した各種結晶性熱可塑性樹脂を、それぞれ表 20 に示した割合で混合し、30 mm 径の 2 軸押出機により、シリンダー温度 220℃、回転数 150 rpm の条件で熔融混練を行い、樹脂組成物を得た。

なお、表 20 における熱可塑性樹脂の符号は、次の内容を示すものである。

A-1：ポリプロピレン（住友化学製“ノーブレン” Y101）

A-2 : 高密度ポリエチレン (三井化学製 “ハイゼックス” 2200J)

A-3 : 脂肪族ポリケトン (シェル社製 “カリロン” P1000)。

得られた樹脂組成物について、差動走査熱量計 (DSC : セイコー電子社製) を用い、ポリ乳酸樹脂由来のガラス転移温度 (T_g) およびポリアセタール樹脂由来の降温時の結晶化温度 (T_c) を、昇降温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定した結果を表 20 に併せて示す。

また、得られた樹脂組成物について、シリンダー温度 210°C 、金型温度 60°C で射出成形を行った。このとき、成形時の試験片の変形及び表面外観を目視で観察した。また、得られた試験片を用い、ASTM法 D790 に準じて曲げ試験を行った。また、得られた試験片を、熱風オーブン中 140°C で 1 時間処理した後の変形を目視で観察した。これらの結果を表 20 に併せて示す。なお、試験片の変形は 4 段階で評価し (変形がないものを◎、若干変形があるが目視ではほとんどわからないものを○、目視で変形が確認できるものを△、変形が大きく形が変わったものを×とする)、表面外観は以下のように 3 段階で評価した。

◎ : 透明感がなく、光沢があり、質感に優れる。

○ : 透明感はないが、パール光沢がある。

△ : 試験片の表面に少し透明感がある。

× : 試験片が透明または透明感があり、質感に劣る。

表20

		実施例					比較実施例				
		22-1	22-2	22-3	22-4	22-5	22-1	22-2	22-3	22-4	22-5
ポリ乳酸樹脂	重量部	80	80	80	80	20	100	100	100	100	—
	ポリアセタール樹脂	20	20	20	20	80	—	—	—	—	100
熱可塑性樹脂	種類	A-1	A-2	A-3	A-1	A-1	—	A-1	A-2	A-3	—
	重量部	10	10	10	80	10	—	10	10	10	—
ガラス転移温度	℃	39	39	41	41	—	62	62	62	63	—
降溫結晶化温度	℃	127	127	127	129	137	—	—	—	—	140
成形時の変形		○	○	○	○	○	x	x	x	x	○
表面外観		○	○	○	○	○	x	x	△	x	○
曲げ弾性率	MPa	3850	3780	3800	2970	3250	3750	3560	3400	3550	2480
耐熱処理後の変形		○	○	○	○	○	x	x	x	x	○

A-1:ポリプロピレン(住友化学社製"ノーブレン"Y101)
A-2:高密度ポリエチレン(三井化学社製"ハイゼックス"2200J)
A-3:脂肪族ポリケトン(シェル社製"カリロン" P1000)

表 20 の結果から明らかなように、ポリ乳酸樹脂、ポリアセタール樹脂、その他の熱可塑性樹脂の 3 者を含有する本発明の樹脂組成物は、成形性、機械特性、耐熱性、表面外観に優れていることがわかる。

例 23 (実施例、比較実施例)

D 体の含有量が 1.2 % であり、ヘキサフルオロイソプロパノールを溶媒に用いゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した PMMA 換算の重量平均分子量が 16 万であるポリ L 乳酸樹脂、ASTM 法 D 1238 に準じて 190℃ で測定したメルトインデックス値が 9 g / 10 分であり融点が 170℃ であるポリアセタールコポリマー (東レ製 アミラス S 761)、ガラス繊維 (日東紡製 3J 948) および下記に示した各種熱可塑性樹脂を、それぞれ表 21 に示した割合で混合し、30 mm 径の 2 軸押出機により、シリンダー温度 220℃、回転数 100 rpm の条件で熔融混練を行い、樹脂組成物を得た。

なお、表 21 における熱可塑性樹脂の符号は、次の内容を示すものである。

A-4 : ポリスチレン樹脂 (旭化成製 “スタイロン” 679)

A-5 : AS 樹脂 (旭化成製 “スタイラック” 769)

A-6 : ポリカーボネート樹脂 (三菱エンジニアリングプラスチック製 “ユービロン” H4000)

得られた樹脂組成物について、差動走査熱量計 (DSC : セイコー電子社製) を用い、ポリ乳酸樹脂由来のガラス転移温度 (T_g) およびポリアセタール樹脂由来の降温時の結晶化温度 (T_c) を、昇降温速度 20℃ / 分で測定した結果を表 21 に併せて示す。なお、その他の熱可塑性樹脂由来のガラス転移温度がある場合は、そのガラス転移温度についても記載した。

また、得られた樹脂組成物について、シリンダー温度 210℃、金型温度 40℃ で射出成形を行い試験片を得た。このとき、試験片の変形、表面外観を目視で観察した。また、得られた試験片を用い、ASTM D 790 に準じて曲げ試験を行った。また、試験片を 70℃ で 12 時間結晶化処理を行った後の変形を観察した。なお、試験片の変形は 4 段階で評価した (変形がないものを◎、若干変形があるが目視ではほとんどわからないものを○、目視で変形が確認できるものを△、

変形が大きく形が変わったものを×とする)。これらの結果を表 2 1 に併せて示す。なお、表面外観の評価は以下のように 4 段階で行った。

- 4 : 透明感がなく、表面の荒れが少ない。
- 3 : 透明感はないが、表面の荒れが多い。
- 2 : 表面の荒れは少ないが、透明感がある。
- 1 : 透明感があり、表面の荒れが多い。

表21

	実施例				
	23-1	23-2	23-3	23-4	23-5
ポリ乳酸樹脂	重量部 80	80	80	80	20
ポリアセタール樹脂	重量部 20	20	20	20	80
熱可塑性樹脂	種類 A-4	A-5	A-6	A-4	A-6
	重量部 20	20	20	60	20
ガラス繊維	重量部 21	21	21	28	40
ガラス転移温度	°C 39,100*	41,108*	42,142*	39,100*	142*
降溫結晶化温度	°C 124	125	124	125	138
成形時の変形	◎	◎	◎	○	◎
表面外観	4	4	4	3	4
曲げ弾性率	MPa 7080	7100	7030	7020	7030
結晶化処理後の変形	◎	◎	◎	○	◎

A-4:ポリスチレン樹脂(旭化成社製“スタイロン”679)

A-5:AS樹脂(旭化成社製“スタイラック”769)

A-6:ポリカーボネート樹脂

(三菱エンジニアリングプラスチック社製“ユーピロン”H4000)

* 熱可塑性樹脂由来のTg

比較実施例								
23-1	23-2	23-3	23-4	23-5	23-6			
100	100	100	100	—	—			
—	—	—	—	100	100			
—	A-4	A-5	A-6	—	A-6			
—	20	20	20	—	20			
18	21	21	21	32	40			
62	61, 101*	62, 110*	62, 143*	—	143*			
—	—	—	—	140	—			
x	x	Δ	Δ	⊙	○			
2	1	1	1	3	3			
6950	6910	6900	6870	7600	7520			
x	x	x	x	Δ	Δ			

差替え用紙(規則26)

表 2 1 の結果から明らかなように、ポリ乳酸樹脂、ポリアセタール樹脂、その他の熱可塑性樹脂の 3 者を含有する本発明の樹脂組成物は、成形性、機械特性、耐熱性、表面外観、寸法安定性に優れていることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明の樹脂組成物は、独特の特性を持つ相溶性の組成物であり、射出成形、や押出成形などの方法によって、各種成形品に加工し利用することができる。成形品としては、射出成形品、押出成形品、ブロー成形品、フィルム、繊維、シートなどとして利用でき、フィルム、シートとしては、未延伸、一軸延伸、二軸延伸などの各種フィルム、シートとして、繊維としては、未延伸糸、延伸糸、超延伸糸など各種繊維として、織物、編物、不織布（スパンボンド、メルトブロー、ステープル）、ロープ、ネットとして利用することができる。射出成形する場合の金型温度としては、結晶化の観点から、30℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましく、80℃以上がさらに好ましく、試験片の変形の観点からは、140℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましく、110℃以下がさらに好ましい。また、これらの物品は、電気・電子部品、建築部材、自動車部品、機械部品、日用品などとして利用することができる。

具体的には、リレーケース、コイルボビン、光ピックアップシャーシ、モーターケース、ノートパソコンハウジングおよび内部部品、CRTディスプレイハウジングおよび内部部品、プリンターハウジングおよび内部部品、携帯電話、モバイルパソコン、ハンドヘルド型モバイルなどの携帯端末ハウジングおよび内部部品、記録媒体（CD、DVD、PD、FDDなど）ドライブのハウジングおよび内部部品、コピー機のハウジングおよび内部部品、ファクシミリのハウジングおよび内部部品、パラボラアンテナなどに代表される電気・電子部品を挙げることができる。更に、VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、ビデオカメラ、オーディオ・レーザーディスク（登録商標）・コンパクトディスクなどの音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品、などに代表される家庭・事務電気製品部品を挙げることができる。また電子楽器、家庭用

ゲーム機、携帯型ゲーム機などのハウジングや内部部品、各種ギヤー、各種ケース、センサー、ＬＥＰランプ、コネクター、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント配線板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドホン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、半導体、液晶、ＦＤＤキャリッジ、ＦＤＤシャーシ、モーターブラッシュホルダー、トランス部材、コイルボビンなどの電気・電子部品、サッシ戸車、ブラインドカーテンパーツ、配管ジョイント、カーテンライナー、ブラインド部品、ガスメーター部品、水道メーター部品、湯沸かし器部品、ルーフパネル、断熱壁、アジャスター、ブラ束、天井釣り具、階段、ドア、床などの建築部材、釣り糸、漁網、海藻養殖網、釣り餌袋などの水産関連部材、植生ネット、植生マット、防草袋、防草ネット、養生シート、法面保護シート、飛灰押さえシート、ドレーンシート、保水シート、汚泥・ヘドロ脱水袋、コンクリート型枠などの土木関連部材、エアフロメーター、エアポンプ、サーモスタットハウジング、エンジンマウント、イグニッションホビン、イグニッションケース、クラッチボビン、センサーハウジング、アイドルスピードコントロールバルブ、バキュームスイッチングバルブ、ＥＣＵハウジング、バキュームポンプケース、インヒビタースイッチ、回転センサー、加速度センサー、ディストリビューターキャップ、コイルベース、ＡＢＳ用アクチュエーターケース、ラジエータタンクのトップ及びボトム、クーリングファン、ファンシュラウド、エンジンカバー、シリンダーヘッドカバー、オイルキャップ、オイルパン、オイルフィルター、フューエルキャップ、フューエルストレーナー、ディストリビューターキャップ、ベーパーキャニスターハウジング、エアクリーナーハウジング、タイミングベルトカバー、ブレーキブースター部品、各種ケース、各種チューブ、各種タンク、各種ホース、各種クリップ、各種バルブ、各種パイプなどの自動車用アンダーフード部品、トルクコントロールレバー、安全ベルト部品、レジスターブレード、ウオッシャーレバー、ウインドレギュレーターハンドル、ウインドレギュレーターハンドルのノブ、バッシングライトレバー、サンバイザーブラケット、各種モーターハウジングなどの自動車用内装部品、ルーフレール、フェンダー、ガーニッシュ、バンパー、ドアミラ

ースター、スポイラー、フードルーバー、ホイールカバー、ホイールキャップ、グリルエプロンカバーフレーム、ランプリフレクター、ランプベゼル、ドアハンドルなどの自動車用外装部品、ワイヤーハーネスコネクター、S M J コネクター、P C B コネクター、ドアグロメットコネクターなど各種自動車用コネクター、歯車、ねじ、バネ、軸受、レバー、キーステム、カム、ラチェット、ローラー、給水部品、玩具部品、ファン、テグス、パイプ、洗浄用治具、モーター部品、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などの機械部品、マルチフィルム、トンネル用フィルム、防鳥シート、植生保護用不織布、育苗用ポット、植生杭、種紐テープ、発芽シート、ハウス内張シート、農ビの止め具、緩効性肥料、防根シート、園芸ネット、防虫ネット、幼齡木ネット、プリントラミネート、肥料袋、試料袋、土嚢、獣害防止ネット、誘因紐、防風網などの農業部材、紙おむつ、生理用品包材、綿棒、おしぼり、便座ふきなどの衛生用品、医療用不織布（縫合部補強材、癒着防止膜、人工器官補修材）、創傷被服材、キズテープ包帯、貼付材基布、手術用縫合糸、骨折補強材、医療用フィルムなどの医療用品、カレンダー、文具、衣料、食品等の包装用フィルム、トレイ、プリスター、ナイフ、フォーク、スプーン、チューブ、プラスチック缶、パウチ、コンテナ、タンク、カゴなどの容器・食器類、ホットフィル容器類、電子レンジ調理用容器類化粧品容器、ラップ、発泡緩衝剤、紙ラミ、シャンプーボトル、飲料用ボトル、カップ、キャンディ包装、シュリンクラベル、蓋材料、窓付き封筒、果物かご、手切れテープ、イージーピール包装、卵バック、H D D 用包装、コンポスト袋、記録メディア包装、ショッピングバック、電気・電子部品等のラッピングフィルムなどの容器・包装、天然繊維複合、ポロシャツ、Tシャツ、インナー、ユニホーム、セーター、靴下、ネクタイなどの各種衣料、カーテン、イス貼り地、カーペット、テーブルクロス、布団地、壁紙、ふろしきなどのインテリア用品、キャリアーテープ、プリントラミ、感熱孔版印刷用フィルム、離型フィルム、多孔性フィルム、コンテナバッグ、クレジットカード、キャッシュカード、IDカード、ICカード、紙、皮革、不織布等のホットメルトバインダー、磁性体、硫化亜鉛、電極材料等粉体のバインダー、光学素子、導電性エンボステープ、I C トレー、ゴルフティー、ゴミ袋、レジ袋、各種ネット、歯ブラシ、文房具、水切りネット、ボディタオル、ハンドタオル、

お茶バック、排水溝フィルター、クリアファイル、コート剤、接着剤、カバン、イス、テーブル、クーラーボックス、クマデ、ホースリール、プランター、ホースノズル、食卓、机の表面、家具パネル、台所キャビネット、ペンキャップ、ガスライターなどとして有用である。

請 求 の 範 囲

1. ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂の合計を100重量部としたときに、ポリ乳酸樹脂99重量部以下60重量部超及びポリアセタール樹脂1重量部以上40重量部未満を配合してなる樹脂組成物。
2. ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂の合計を100重量部としたときに、ポリ乳酸樹脂60～40重量部及びポリアセタール樹脂40～60重量部を配合してなり、樹脂組成物中のホルムアルデヒド含有量がポリアセタール樹脂に対して500ppm未満である樹脂組成物。
3. ポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂の合計を100重量部としたときに、ポリ乳酸樹脂40重量部未満1重量部以上及びポリアセタール樹脂60超99重量部以下を配合してなる樹脂組成物。
4. ポリ乳酸樹脂、ポリアセタール樹脂および結晶化促進剤を配合してなる樹脂組成物。
5. ポリ乳酸樹脂、ポリアセタール樹脂およびその他の熱可塑性樹脂を配合してなる樹脂組成物。
6. その他の熱可塑性樹脂が耐衝撃改良剤である請求の範囲第5項に記載の樹脂組成物。
7. その他の熱可塑性樹脂がアクリル樹脂、ポリ乳酸以外のポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲第5～6項のいずれかに記載の樹脂組成物。
8. ポリ乳酸、ポリアセタール樹脂および強化材を配合してなる樹脂組成物。
9. ポリ乳酸樹脂、ポリアセタール樹脂に対し、さらに、安定剤、離型剤から選ばれた少なくとも1種を配合してなる樹脂組成物。
10. ポリ乳酸樹脂、ポリアセタール樹脂およびカルボキシ基反応性末端封鎖剤を熔融混練してなる樹脂組成物。
11. 樹脂組成物中でポリ乳酸樹脂とポリアセタール樹脂が相溶化している請求の範囲第1～10項いずれかに記載の樹脂組成物。
12. 樹脂組成物のガラス転移温度が、用いたポリ乳酸樹脂単独のガラス転移温

度よりも低い温度である請求の範囲第 1 ～ 11 項のいずれかに記載の樹脂組成物。

13. 樹脂組成物のポリアセタール樹脂由来の降温時の結晶化温度が、用いたポリアセタール樹脂単独の降温時の結晶化温度よりも低い温度である請求の範囲第 1 ～ 12 項いずれかに記載の樹脂組成物。

14. 樹脂組成物中のホルムアルデヒド含有量がポリアセタール樹脂に対して 500 ppm 未満である請求の範囲第 1、3 ～ 13 項のいずれかに記載の樹脂組成物。

15. ポリ乳酸樹脂の総乳酸成分の内、L 体が 95 % 以上含まれるかあるいは D 体が 95 % 以上含まれる請求の範囲第 1 ～ 14 項のいずれかに記載の樹脂組成物。

16. ポリアセタール樹脂がポリアセタールコポリマーである請求の範囲第 1 ～ 15 項のいずれかに記載の樹脂組成物。

17. 膜厚 100 μ m で実質的に透明のフィルムを形成することのできる請求の範囲第 1 ～ 16 項記載の樹脂組成物。

18. 膜厚 100 μ m で 90 % 以上の光線透過率かつ 50 % 以下のヘイズ値を有するフィルムを形成することのできる請求の範囲第 1 ～ 17 項のいずれかに記載の樹脂組成物。

19. 膜厚 100 μ m で 95 % 以上の光線透過率かつ 10 % 以下のヘイズ値を有するフィルムを形成することのできる請求の範囲第 1 ～ 17 項のいずれかに記載の樹脂組成物。

20. 請求の範囲第 1 ～ 19 項のいずれかに記載の樹脂組成物からなる成形品。

21. 請求の範囲第 1 ～ 19 項のいずれかに記載の樹脂組成物からなるフィルム。

22. 請求の範囲第 1 ～ 19 項のいずれかに記載の樹脂組成物からなる繊維。

1 / 2

第 1 図

ポリ乳酸//ポリアセタール 10%

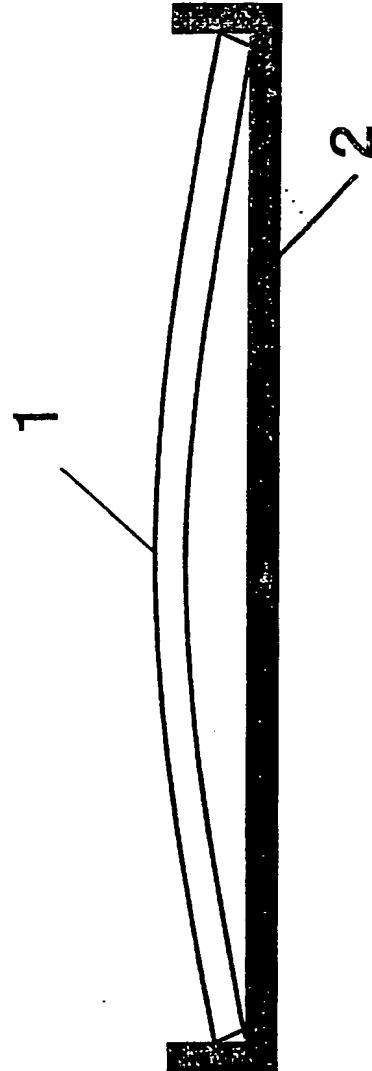
ポリ乳酸

ポリ乳酸//ポリアセタール 30%

ポリアセタール

ポリ乳酸//ポリアセタール 50%

差替え用紙 (規則26)



第2図

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07838

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L67/04, C08J5/00, C08L59/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L59/00-59/04, C08L67/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-17153 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 18 January, 2000 (18.01.00), Column 1, lines 2 to 3, 10 to 14, 26 to 34, 50 to column 2, line 11; column 4, lines 8 to 15; column 6, lines 41 to 48 (Family: none)	1, 3, 5, 8, 9, 15-17, 20-22 2, 4, 6, 7, 10-14, 18, 19
X A	JP 5-43772 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 23 February, 1993 (23.02.93), Column 1, lines 2 to 8; column 2, lines 35 to 36; column 3, line 42 to column 4, line 22; column 4, lines 43 to 46; columns 9 to 10 (Family: none)	1-3, 8, 9, 14-17, 20, 21 4-7, 10-13, 18, 19, 22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 01 November, 2002 (01.11.02)

Date of mailing of the international search report
 19 November, 2002 (19.11.02)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer


Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/07838

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ¹ C08L 67/04, C08J 5/00, C08L 59/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ¹ C08L 59/00- 59/04, C08L 67/04		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-2002年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2000-17153 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2000.01.18、第1欄第2-3行、第1欄第10-14 行、第1欄第26-34行、第1欄第50行-第2欄第11行、第 4欄第8-15行、第6欄第41-48行 (ファミリーなし)	1, 3, 5, 8, 9, 15 -17, 20-22 2, 4, 6, 7, 10- 14, 18, 19
X A	JP 5-43772 A (旭化成工業株式会社) 1993.02.23、第1欄第2-8行、第2欄第35-36 行、第3欄第42行-第4欄第22行、第4欄第43-46行、第 9-10欄 (ファミリーなし)	1-3, 8, 9, 14- 17, 20, 21 4-7, 10-13, 18, 19, 22
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 01.11.02		国際調査報告の発送日 19.11.02
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 森川 聡  4 J 9 2 6 8 電話番号 03-3581-1101 内線 3456

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.